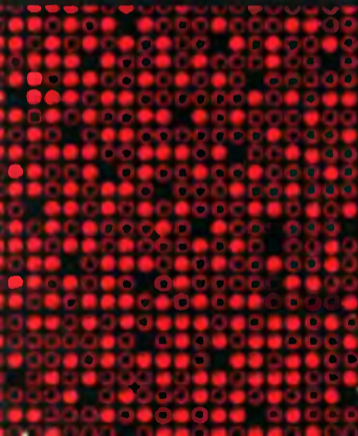


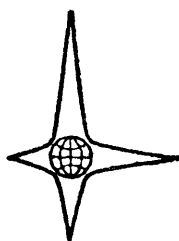
В МИРЕ НАУКИ И ТЕХНИКИ



АЛАН ХОЛДЕН

# ЧТО ТАКОЕ ФТТ





ИЗДАТЕЛЬСТВО

«МИР»

---

**THE  
NATURE  
OF  
SOLIDS**

**ALAN HOLDEN**

Columbia University Press  
New York and London 1968

---

---

**АЛАН ХОЛДЕН**

# **ЧТО ТАКОЕ ФТТ**

**Основы  
современной  
физики  
твёрдого  
тела**

---

Перевод с английского Ю. В. РУДОГО

Под редакцией  
и с предисловием А. А. ГУСЕВА

---

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»    МОСКВА 1971**

**Холден А.**

**X71**    **Что такое ФТТ (Основы современной физики твердого тела). Пер. с англ. Ю. Г. Рудого. Под ред. и с предисл. А. А. Гусева. М., «Мир», 1971.**

270 с. с илл. (В мире науки и техники)

В общедоступной форме, обращаясь к простейшим экспериментам, американский ученый Алан Холден рассказывает о физических моделях строения твердых тел и механизмах протекающих в них явлений — от строения кристалла до квантовой природы микромира. Все это делает книгу интересной для широкого круга читателей и необходимой для преподавателей средних школ и учащихся старших классов.

2-3-2  
180-71

531.9

## Предисловие редактора перевода

В послевоенный период начался новый этап научно-технической революции, для которого характерен не только широкий размах научных исследований, но и возросшая роль науки в жизни общества. Среди наук особое место заняла физика как наука о формах материи, их взаимодействии и движении. С одной стороны, она является естественной основой таких наук, как химия, биология, геология, астрономия, а, с другой стороны, совокупность накопленных ею знаний, открытий стала теперь основой техники, существенным фактором развития промышленного производства. Именно это имеется в виду, когда говорят, что наука стала производительной силой общества.

Внутри самой физики на первое место выдвинулась физика твердого тела (сокращенно ФТТ) — наука о строении и свойствах твердых тел и происходящих в них явлениях. ФТТ составляет основную часть фундамента современной техники. Все конструкционные материалы — это материалы твердые: тысячи марок стали, разнообразные металлические сплавы, полимеры. Великое множество твердых материалов используется непосредственно — металлические проводники, полупроводниковые, лазерные и оптические кристаллы, изоляторы, магнитные сплавы, режущий инструмент и т. д. и т. п. Не существует ни одной области техники, где так или иначе не использовались бы твердые материалы с самыми раз-

нообразными механическими, электрическими, оптическими, тепловыми, антикоррозионными и прочими свойствами. Потребность техники в новых материалах с улучшенными или новыми свойствами или их сочетаниями стимулирует новые исследования, открытия, которые невозможны без знания ФТТ.

Не удивительно, что половина всех физиков Земли — исследователей и инженеров — работает в различных областях ФТТ. Примерно половина всех научных публикаций в области физики посвящена именно проблемам ФТТ. Короче, ФТТ составляет половину современной физики.

Знакомство с основами ФТТ и ее достижениями стало необходимым не только научным работникам и инженерам всех специальностей, но и любому современному человеку. Назревшая общественная потребность в распространении основных знаний о ФТТ удовлетворяется совершенно недостаточно. Если ощущавшийся 10—15 лет назад вакуум в специальной учебной литературе по ФТТ (для подготовки специалистов) сейчас почти заполнен, то выпуск научно-популярной литературы по ФТТ, отдельным ее разделам и проблемам, место, уделяемое этим вопросам в школьных программах, общих журналах, прессе и т. п., далеко не соответствуют роли и значению этой науки в современном обществе.

Конечно, рядом с достижениями космонавтики или кибернетики достижения ФТТ выглядят более скромно. Космические полеты, открытие новых элементарных частиц, запуск гигантского ускорителя усилиями средств массовой информации привлекают внимание людей значительно больше, чем, например, создание нового сверхпрочного сплава или уменьшение электрических потерь в трансформаторной стали на 1%. А ведь экономический эффект первых пока отрицателен (только затраты) и станет положительным (если станет) в далеком будущем, а эффект от вторых сразу после освоения промышленностью

даст реальные миллионы в бюджет, прямую, непосредственную пользу. Это соображение, конечно, никак не умаляет значения неэкономических эффектов, а лишь подчеркивает диспропорцию информации, поскольку научные проблемы, решаемые ФТТ, и ее перспективы не менее увлекательны и не менее важны для прогресса науки и техники. Здесь тоже есть большие достижения, о которых, однако, знают лишь специалисты.

Одна из важных задач пропаганды и распространения знаний о достижениях ФТТ состоит в привлечении к работе в этой области молодежи, которая составит следующее поколение ученых и инженеров. Это сложный процесс, и, разумеется, не следует переоценивать «вербовочную» роль научно-популярной литературы, однако и нельзя ею пренебрегать.

Этой цели могут и должны служить книги и статьи самого различного характера и назначения: и сообщения, и очерки журналистов «при науке» о конкретных успехах и достижениях, и популярное «для всех» изложение отдельных проблем, и обзоры для нефизиков (авторами их должны быть уже специалисты), и, наконец, пособия разного рода для старших школьников, включение соответствующих разделов в программы и учебники.

Предлагаемая вниманию читателей книга американского физика Алана Холдена по замыслу автора должна служить пособием к школьной программе по физике и химии, и, по-видимому, ее издание связано с осуществляющейся в США программой перестройки высшего и среднего образования в области преподавания физики и других естественных наук. Кстати, книга выходила в США тремя изданиями.

Автор поставил себе целью рассказать понятно для непосвященных о современных представлениях физики твердого тела. Непосвященные — это прежде всего школьники старших классов. Однако по содержанию книга Холдена выходит далеко за очерченные пределы.



Центральная идея книги — подробно описать физические модели строения твердых тел и, опираясь на основные физические законы, объяснить протекающие в них явления. Физическая модель — это простейшая схема, отражающая главное в реальном, абстрагированная от множества деталей, для свойства или явления не существенных. Отделить это главное весьма не просто, здесь надо учесть и результаты экспериментов, и требования здравого смысла, нужна физическая интуиция. Автор почти не останавливается на этой стороне дела; он берет готовые, апробированные, твердо установленные результаты и лишь подробно разъясняет и применяет их.

Далее модель с использованием «первых принципов» (основных законов) описывается на математическом языке (правда, автор здесь обходится качественными рассуждениями, скрывающими за собой теоретические расчеты). Так формируется теория. Ее результаты сопоставляются с опытом, и если совпадают, значит модель разумна, а теория приемлема. В ходе исследований появляются иногда новые факты, не охватываемые теорией. Тогда модель усложняют, вводя некоторые из ранее отброшенных факторов, или создают новую. Обычно теория имеет более широкую область применений, чем факты, из которых она произошла и для объяснения которых была создана. Теория не только объясняет, но и предсказывает. Тогда ставятся новые опыты, теория развивается и т. д. Этот процесс бесконечен.

Такие модели необходимо знать, ибо с них начинается физика как наука. Простейшие из них подразумеваются известными в любой научной книге. Авторы серьезных статей, обзоров и монографий на них не задерживаются. В результате такая литература слишком трудна, а чаще вовсе недоступна для начинающих.

Еще одним краеугольным камнем физики вообще и ФТТ в частности является понятие о макроскопическом (феноменологическом) и микроскопическом (ато-

мистическом) подходах к трактовке свойств и явлений. Для макроскопического подхода, свойственного классической физике, характерна трактовка твердого тела как сплошной среды, без углубления в детали его внутренней структуры. Такой подход при обобщении опытных исследований и наблюдений дает возможность сформулировать многие простые законы, но не обладает достаточной предсказующей силой и глубиной и уж вовсе не позволяет довести результаты до численных значений.

Любое твердое тело — совокупность огромного числа атомов (ядер и электронов), свойства и взаимодействие которых между собой и с внешними полями обуславливают все бесконечное разнообразие свойств и поведения твердых тел. Генеральная задача теории твердого тела — описание и объяснение свойств твердых тел исходя из элементарных свойств и законов взаимодействия составляющих его частиц, то есть на атомном уровне. В этом сущность микроскопического подхода. Законы, управляющие атомами и электронами, — это законы квантовой механики, а в силу чудовищной многочисленности частиц в твердом теле также и статистические законы (классическая или квантовая статистическая механика). Последовательное проведение этой программы наталкивается на непреодолимые математические трудности. Поэтому все расчетные методы ФТТ приближенные. Но эта «деталь», хотя и существенная и доставляющая много неприятностей теоретикам, не принципиальна, не меняет картины в целом и придает лишь особо важное значение правильности выбора конкретных модельных представлений.

Микроскопический подход на сегодня остается единственным строго научным подходом к интерпретации наблюдаемых свойств и явлений в твердых телах.

Обо всем этом идет речь в первой главе книги, и на этой основе автор строит все последующее изложение. Он так и пишет: «На протяжении всей книги будет показан атомистический подход в действии».

В последующих двух главах подробно рассмотрена сравнительно простая и при этом относящаяся ко всем твердым телам проблема интерпретации тепловых свойств, особенно теплоемкости на основе знаменитой модели кристалла как совокупности гармонических осцилляторов. Здесь блестяще продемонстрированы как модельный подход и недостаточность классических представлений, так и неизбежность и необходимость квантового рассмотрения (о чем подробнее пойдет речь дальше, в IX—XII главах, но оговорки по этому поводу будут, совсем не случайно, встречаться неоднократно и раньше).

Описание, обсуждение и использование конкретных моделей при последовательно микроскопической трактовке являются самой ценной стороной книги Холдена. Сразу же (чтобы уже не возвращаться к этому вопросу) отметим и другое ее достоинство. В ходе изложения автор нигде не отступает от научной строгости — качество, нетривиальное для популярной литературы, где чисто научная строгость часто приносится в жертву занимательности, нередко ложной.

Книга Холдена отнюдь не для легкого чтения. При своей внешней простоте она требует от читателя напряженного внимания, вдумчивости, размышлений. Но зато какие горизонты откроются перед теми, кто освоит новое, непривычное и преодолет непонятное!

Логична — с точки зрения фактической структуры современной ФТТ — избранная автором последовательность изложения. Путь от простого к сложному для литературы подобного жанра, по-видимому, вообще единственный. Для ФТТ естественно начать с макроскопической феноменологии — простейших линейных закономерностей, о чем рассказано в начале книги на примерах закона Гука и закона Ома, известных из курса средней школы. Затем шаг внутрь твердого тела к атомному строению кристаллов — их внутренней архитектуре и ее законам — симметрии. Далее вглубь к строению атомов и молекул —

структурных единиц, так сказать, «кирпичиков». Уже нарисована достаточно сложная, но еще неподвижная, статическая картина — жесткая решетка ядер и электронов вокруг них (не считая, конечно, иллюстративного экскурса в теорию теплоемкости). Потом атомы начинают двигаться — не только около положений равновесия, но и путешествуют по решетке (диффузия). Путешествуют и расставшиеся с «родным атомом» электроны (электропроводность). Это уже динамическая картина. На этом пути мы вступили в загадочный мир квантов. Это очень важный этап, подготовленный представлением о квантовых осцилляторах (в теории теплоемкости) и оговорками, что не все хорошо в нарисованной картине. Внутренний мир кристалла — мир не обычный. Здесь действуют квантовые законы. Появляется нечто существенно новое, часто вовсе не сводимое к наглядным аналогиям. Например, дуализм волна — частица. Автор неоднократно подчеркивает, что выход из непреодолимых в классической физике трудностей дает лишь квантовая механика, в которой заданными являются свойства элементарных частиц\*. Вводятся эти чуждые наглядности понятия — волновые свойства электронов, стационарные состояния, энергетический спектр и др. Введенные для свободных частиц, они должны быть затем перенесены на огромные коллективы таких частиц — кристаллы. Итак, снаряжение подготовлено, путь проложен, и автор ведет читателя в новый незнакомый мир: твердое тело как квантовая система. Этот мир, конечно, необъятен, но физиками он обследован довольно хорошо. Есть карты без больших белых пятен. Известны дороги и тропы. Существуют джунгли и горы. Мы знаем, где они. И везде кто-то работает: изучает, применяет, внедряет. Увы, автор не может (и не собирается) пока-

---

\* Такова современная картина физического мира. Объяснение свойств самих элементарных частиц пока вне возможностей сегодняшней науки. Это дело будущего. Для ФТТ это обстоятельство (опять-таки пока) несущественно.

зять нам все. Он выбирает лишь немного — бесспорно важное, твердо установленное, изученное. Рассказано об энергетической зонной структуре, об электропроводности, полупроводниках, магнитах. Рассказано хорошо, но все же мало. Миновали, даже не взглянув, только что прочитанные иероглифы сверхпроводимости, остался в стороне стремительно растущий яркий город лазеров, алмазные заводы и многое другое. Обойдены джунгли и горы, то есть неясности, трудности, нерешенные проблемы; ни слова о завтрашнем дне науки ФТТ (ведь многое уже проглядывается). А все это очень интересно. Но автор и не ставил себе этих целей. Читателю следует обращаться к другим аналогичным книгам, и книгам более трудным. Но если его заинтересовали вопросы физики твердого тела, если он усвоил, разобрался и понял хотя бы большую ее часть, то, предприняв следующее путешествие в эту страну, он будет приятно удивлен тем, что встретит там много знакомых вещей, тем, что все приобретенные знания оказались не просто полезными, но нужными и необходимыми и чрезвычайно облегчили путь.

Автор подчеркивает, что он обошелся почти без математики. Действительно, формулы в книге практически отсутствуют. А точнее, там, где их нет, они просто не видны. И, пожалуй, напрасно. Нынешние школьники знают математику лучше многих взрослых и формулами их не испугать. Тем более это относится к лучше подготовленным читателям. Известно, что в математических формулировках информации много больше, чем в словесных описаниях. С формулами многое становится понятнее. Кроме того, читателей таких книг необходимо приучать к языку современной науки. Судя по тому, как автор виртуозно выходит из положения в случаях, когда без математики, казалось бы, не обойтись, он еще более успешно справился бы с поставленными задачами, если бы ввел уравнения и расчеты (или хотя бы перенес их в приложение к книге, предназначив его для желающих).

Каждой главе книги предпослан эпиграф — высказывания больших и средних корифеев науки. Среди первых — Нильс Бор, Макс Планк, Эрвин Шредингер, Герман Вейль, Макс Лауэ, Лайнус Полинг, Бертран Рассел. Приятно, что в числе их Д. И. Менделеев. Правда, все эпиграфы очень серьезные, мало афористичны. Но это в стиле книги.

Большинство рисунков оригинальны, весьма наглядны и прекрасно выполнены. Однако пояснения к ним чересчур лаконичны. Их пришлось, опираясь на основной текст и здравый смысл, несколько расширить при переводе. Понадобилось сделать несколько подстрочных примечаний как терминологического, так и пояснительного характера, цель которых — облегчить читателям усвоение материала или дать не очевидную для всех справку. Следует заметить, что поводов для примечаний в книге гораздо больше, чем самих примечаний. Но все оговорить невозможно. Кроме того, надо что-то оставить на размышление читателя. Например, вполне логичное включение в гл. V изложения принципа Нейманна о числе элементов симметрии кристалла оставляет некоторое неудовлетворение и побуждает разобраться в этом вопросе подробнее. Маленький подраздел об интереснейшей проблеме центров окраски (в гл. IX) в переводе пришлось опустить из-за его краткости, непропорциональной сложности проблемы, отсутствия связи с предшествующим и последующим материалом (но это единственное сокращение). Большого внимания заслуживали проблемы магнитных свойств твердых тел (гл. XV). Жаль, что автор решил не вводить понятия эффективной массы электронов (и дырок). Уровень изложения вполне позволял это сделать, а сам вопрос, пожалуй, все же важнее, чем относительно подробно описанное явление протонной проводимости (в гл. IX) или детали структуры тридимита и кристобалита (в гл. VIII). Но о том, что важнее, можно уже спорить. Число таких замечаний легко увеличить, но, очевидно,

в этом нет нужды. Они ни в коей мере не умаляют достоинств книги, и вообще упреки автору в том, что он чего-то не отразил или сказал не так, неправомерны. Судить надо по тому, что есть. А об этом уже говорилось выше. Остается только уточнить уже затронутый вопрос о путях использования и круге читателей книги.

Во-первых, книга может служить дополнительным учебным пособием для средней школы по программе физики и химии, а также для школьных физических кружков и в этом своем качестве будет полезной и интересной и для преподавателей, и для школьников (старших классов).

Во-вторых, она может принести пользу студентам физико-технических и химических вузов при изучении курса общей физики и на первых этапах некоторых специальных курсов, посвященных отдельным разделам физики твердого тела, физической электроники, кристаллофизики и т. п.

В-третьих, она может заинтересовать уже работающих специалистов смежных с физикой областей науки и инженеров, когда по ходу текущей работы им понадобится вникнуть в какой-то вопрос и выяснится, что «без разгона» сугубо специальные монографии и работы, связанные с ФТТ, не поддаются пониманию. Среди этой же и других категорий читателей найдутся и такие, которые захотят поглубже узнать, что такое ФТТ, просто из любопытности или в надежде, что «потом пригодится».

В русском издании книга получила название «Что такое ФТТ» вместо «Природа твердых тел» („The Nature of Solids”), поскольку английское слово Nature в данном случае не адекватно русскому «природа», а название в текстуальном переводе показалось нам недостаточно выразительным.

*А. Гусев*

## Предисловие

Эта книга позволит любому, кто изучал физику или химию в средней школе, познакомиться с современным пониманием некоторых свойств твердых тел, почти не требуя от него знания математики. В первых главах читатель вспомнит уже известное ему ранее из школьных программ, а затем узнает о некоторых важных вопросах, которые встают при более глубоком изучении твердых тел. Из последующих глав читатель поймет, почему на значительную часть этих вопросов нельзя ответить на языке понятий, усвоенных им в средней школе, и познакомится с представлениями волновой механики, которые используются сейчас для ответа на эти вопросы.

Наша книга не дает точной картины того, как исторически протекал научный поиск. Наука была создана людьми, они же будут развивать ее и впредь. Среди них встречались выдающиеся умы, но преобладали люди средних способностей, и все они возводили здание науки — терпеливо, по кирпичику, ошибаясь и исправляя свои ошибки. Имена одних нам известны, другие остались безымянными. Об исторической последовательности их усилий следует читать в других книгах.

Точно так же из других источников можно узнать, какие опыты подтверждают изложенные в нашей книге данные. В основе всех научных теорий в конечном счете лежат факты, полученные на основании опытов и наблюдений, хотя зачастую их можно обнаружить лишь путем



остроумных экспериментов, специально поставленных для подтверждения или опровержения той или иной теории. Тем не менее на страницах этой книги мы только в отдельных случаях касаемся связи теории и эксперимента. Книга посвящена прежде всего подробному разъяснению теорий, или — что то же самое — описанию моделей, которые лежат в их основе. Эти теории (модели) создают наилучшие условия для обобщения наших знаний о твердых телах и позволяют связать эти знания с более широкими областями науки. Изучением свойств единого объекта — твердого тела — занимаются обычно физики, химики и кристаллографы, причем каждый в свете своей специальности. Мы попытаемся объединить результаты их исследований и тем самым способствовать установлению того единства, к которому направлены усилия науки.

*Алан Холден*

## ТЕОРИИ

*Мы строим для себя изображения  
событий.*

ЛЮДВИГ ВИТГЕНШТЕЙН

---

К счастью, мы не встречаем затруднений, двигаясь сквозь воздух, — это газ, и он легко пропускает нас. Жидкость оказывается более неподатливой; вы обнаружите это, прыгнув в бассейн и «приводнившись» на живот. И в то же время детская уверенность в том, что можно пройти по поверхности воды, рассеивается после первого же шага.

Твердое тело выглядит совершенно иначе. Оно жесткое, и, чтобы пройти сквозь него, его приходится разрушить. В отличие от жидкости или газа однажды разрушенное твердое тело уже не восстанавливается — оно и далее остается таким же разрушенным. Но чтобы двигаться между частями твердого тела так же свободно, как в газе или жидкости, следует изрядно поработать молотком.

В свое время все это произвело сильнейшее впечатление на Исаака Ньютона и побудило его выдвинуть следующее достопамятное требование:

«Части всех однородных твердых тел, вполне прикасающихся друг к другу, сцепляются очень сильно вместе. Для объяснения этого некоторые изобрели атомы с крючками, оставляя вопрос без ответа; другие говорят нам, что тела связаны покоем... Я бы скорее заключил из сцепления частиц о том, что они притягивают одна другую некоторой силой, которая очень велика при непосредственном соприкосновении. Таким образом, в природе существуют агенты, способные сжимать вместе частицы тел весьма сильными притя-

жениями. Обязанность экспериментальной философии — их разыскать...»\*

Прежде чем экспериментальная философия\*\* смогла заняться тем «делом», которое рекомендовал Ньютон, потребовалось совершить немало других дел. Теплота и свет, знакомые нам не менее, чем твердые тела, выглядели столь же таинственно. Почти никто не признавал существования электричества в какой-либо иной форме, кроме молнии. Пройдут два столетия, прежде чем сложившееся к этому времени физическое и химическое представление о природе впервые позволит получить содержательный ответ на вызов, брошенный Ньютоном.

В то время многие другие свойства твердых тел возбуждали не меньшее любопытство, чем силы их взаимного сцепления. Почему одни твердые тела прозрачны, а другие нет? Почему одни тела проводят электрический ток (металлы), тогда как другие не проводят (изоляторы)? Почему некоторые тела поглощают много тепла, а другие — мало? Количественное описание этих свойств, а именно измерение и выражение результатов измерения в количественном виде, лишь подогревало желание найти им объяснение.

Возникло два различных подхода к объяснению свойств твердых тел: *макроскопический* и *атомистический*. Ныне оба они дополняют друг друга, и небезынтересно посмотреть, как «действует» каждый из них.

## Макроскопический подход

До тех пор пока многое в поведении атомов оставалось неизвестным, науке был доступен лишь макроскопиче-

---

\* И. Ньютон. Оптика, кн. 3, ч. I, перев. под ред. акад. С. И. Вавилова, ГТТИ, 1954.

\*\* Здесь автор повторяет примененное Ньютоном и давно уже вышедшее из употребления название «экспериментальная философия», понимая под этим часть «натуральной философии» — всеобъемлющей науки о природе и ее законах; возникнув как философская система еще в античные времена, она получила особенное развитие в XVI—XVIII веках. Этот ее период Ф. Энгельс характеризовал так: натуральная философия «заменяла неизвестные ей действительные связи явлений идеальными фантастическими связями... при этом ею были высказаны многие гениальные мысли и предугаданы позднейшие открытия, но немало также было наговорено и вздора». — *Прим. ред.*

ский, или, как его иногда называют, *феноменологический\** подход. При этом способе описания детали строения твердых тел не принимаются во внимание — полученные выводы попросту не нуждаются в них.

Так, умозрительно можно заключить, что любой твердый кусок вещества, если к нему приложить давление, сократится в размерах, причем одни тела в большей, другие в меньшей степени. Вы вправе сказать: «Ну, разумеется! Можно ли ожидать в данном случае чего-то другого?» Однако, прежде чем назвать вывод тривиальным, обратимся к другому примеру. Обычно при охлаждении твердые тела сокращаются. Но все ли они сокращаются при охлаждении так же, как и при сжатии? Оказывается, некоторые тела при охлаждении расширяются!

Поскольку ни про один феноменологический закон нельзя сказать, что он исчерпывающим образом описывает поведение всех твердых тел в любых условиях, то не исключено, что мы можем обнаружить какие-то отступления от обычного (или, как говорят, нормального) поведения. Природа столь разнообразна, что в состоянии предложить нам исключения из любого правила, кроме тех, что установлены абсолютно строго\*\*. Однако макроскопический подход, рассматривающий твердое тело как непрерывную среду, лишенную структуры, мало помогает при поисках исключений и уж ровно ничего не дает для их объяснения. И все же не следует пренебрегать даже тем немногим, что можно от него получить. Например, он приводит к утверждению, что если твердое тело обнаруживает какой-либо вид аномального поведения, то вполне вероятно, что оно может оказаться исключением и в ином отношении. С другой стороны, возможен и такой феноменологический закон, который утверждает всего лишь наличие причинной связи.

Так, большинство жидкостей при замерзании уменьшается в объеме. Но каждый, кто видел лопнувшие от мороза водопроводные трубы, знает, что вода представляет собой исключение из этого правила. Лед занимает больший объем, чем вода, из которой он образовался, — по-

---

\* От греч. *phainomenon* (являющееся)  $\leftrightarrow$  *logos* (понятие) = описывающий явления. — *Прим. ред.*

\*\* Речь идет о таких строго установленных макроскопических правилах (законах), как, например, закон сохранения энергии. — *Прим. ред.*

этому-то он и плавает в воде. Однако известно, хотя это и менее очевидно, что под давлением лед тает при более низкой температуре, чем его обычная температура плавления. Оба эти явления тесно связаны; более того, одно из них является следствием другого.

Таким образом, наблюдая хорошо знакомую картину ледохода, мы можем сделать довольно неожиданное заключение: под давлением лед должен плавиться при температуре более низкой, чем его обычная температура плавления. Именно поэтому скользит конькобежец — на поверхности льда образуется тонкая пленка воды, образовавшаяся под давлением, создаваемым весом его тела, которая затем снова замерзает.

Эти явления иллюстрируют особый класс свойств вещества, для описания которых с большим успехом применяется макроскопический подход. Свойства эти называются *обратимыми*. Чтобы отличить их от всех других свойств, посмотрим, как можно классифицировать некоторые известные нам механические свойства твердых тел.

### Обратимость, перенос и разрушение

Когда твердое тело растягивают одновременно в разных направлениях, когда его сжимают, скручивают или сгибают, то при этом говорят, что к телу приложено *напряжение*. Действие напряжений в твердом теле приводит к его *деформации*, то есть к изменению его размеров или формы. Всестороннее сжатие является особым случаем напряжения, а возникающее при этом уменьшение объема — особым случаем деформации.

Если напряжение достаточно мало, то по снятии его исчезает и деформация и твердое тело скачкообразно переходит в исходное состояние, принимая прежнюю форму. Короче говоря, *упругое* поведение твердых тел обратимо, а *упругость* твердых тел является обратимым свойством.

При более значительном напряжении *предел упругости* твердого тела может быть превзойден, и тогда при снятии напряжения оно вернется в исходное положение лишь частично. Такое постоянное изменение формы — следствие явления, называемого *пластическим течением* материала. Еще большее напряжение может привести к катастрофическим для твердого тела последствиям — образец *раз-*

рушится. Течение и разрушение являются необратимыми свойствами, а это значит, что следствия остаются после того, как исчезли вызвавшие их причины.

С этой точки зрения интересно классифицировать некоторые электрические явления в твердых телах. Зажмем между двумя металлическими пластинками тонкую пластинку слюды, а затем подсоединим каждую из металлических пластинок с помощью проводников к электрической батарее. При этом мы обнаружим, что электрический ток не будет проходить через слюду. При подключении металлических пластин к батарее возникает лишь начальный импульс тока, который *поляризует* слюду, или, как обычно говорят, заряжает ее, а затем ток прекращается. Если после этого, отсоединив проводники от батареи, коснуться ими друг друга, импульс тока пройдет по ним в обратном направлении и разрядит пластинку слюды.

Такая *дielekтрическая* поляризация происходит во всех изоляторах; она представляет собой обратимое электрическое свойство, аналогичное механической упругости.

Более сильный источник тока может вызвать непрерывное «просачивание» электрического тока через изолятор (слюду), особенно если изолятор нагрет. Другими словами, достаточно высокое напряжение хотя и медленно, но «проталкивает» электрические заряды сквозь изолятор — примерно так, как перемещается вещество из одного положения в другое в процессе сжатия при достаточно большом давлении. Дальнейшее повышение напряжения вызывает искру, которая пройдет через твердое тело — изолятор, оставив за собой необратимые изменения.

Аналогичным образом можно классифицировать некоторые тепловые свойства твердых тел. Если горячий образец соединить с холодным, то тепло от горячего образца будет «перетекать» к холодному до тех пор, пока температуры обоих образцов не уравниются. Если нагретый таким образом образец в свою очередь соединить с другим холодным образцом, тепло (подобно электрическим зарядам в предыдущем случае) начнет «вытекать» из него. Очевидно, каждое тело обладает способностью к поглощению тепла (теплоемкостью), и при соответствующих условиях оно возвращает поглощенное количество тепла. Разность температур в этом случае можно представить как аналог силы, которая «гонит» тепло. Таким образом,

теплоемкость выступает как обратимое свойство, а передача тепла — как явление *переноса\**.

Твердое тело при нагревании до достаточно высокой температуры может расплавиться, поглощая при этом очень большое количество тепла. Если расплавленный материал охладить, он вновь затвердевает, возвращая поглощенное тепло. С точки зрения передачи тепла плавление — процесс обратимый. Но в то же время процесс плавления — явление «катастрофическое», так как твердое тело теряет свое основное свойство — твердость и должно быть создано заново. Последнее отражено в таблице, подводящей итог нашей классификации.

Свойства	Обратимые	Переноса	Необратимые
Механические	Упругая деформация	Пластическая деформация	Разрыв
Тепловые	Теплоемкость	Теплопроводность	Плавление
Электрические	Диэлектрическая поляризация	Электропроводность	Диэлектрической пробой

И макроскопический, и атомистический подходы гораздо лучше объясняют обратимые свойства твердых тел, чем необратимые. Хорошим примером того, как одно из обратимых свойств изучается на макроскопическом уровне, служит теория упругости. В ней математические методы используются для вывода многочисленных следствий, вытекающих из двух простых наблюдений.

Первое из них иногда называют *законом Гука*; этот закон состоит в том, что деформация в твердом теле до тех пор пропорциональна вызвавшему ее напряжению, пока напряжение не превосходит предела упругости данного тела. Второе наблюдение заключается в том, что механическая работа, совершаемая над телом при напряжениях, не превышающих предела упругости, после снятия напряжения может быть возвращена телом полностью

\* «Явлениями переноса» в научной литературе называют явления, связанные с фактическими перемещениями чего-либо. В твердых телах это могут быть электрические заряды (электропроводность), тепловая энергия (теплопроводность), частицы (диффузия) и т. п. — *Прим. ред.*

также в виде механической работы. Из этих двух наблюдений выводятся законы поведения твердых тел, находящих под статической нагрузкой или совершающих колебания; эти законы составляют краеугольный камень современной инженерной механики.

### Прямые и обратные связи

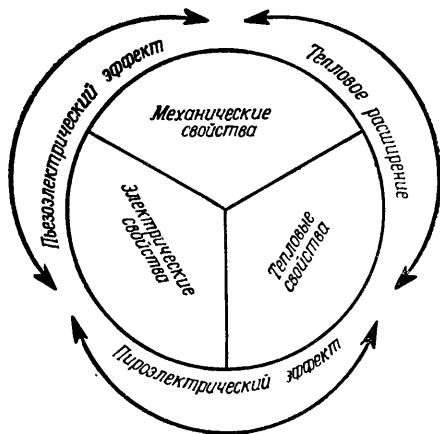
Однако внешнее напряжение — не единственный способ вызвать деформации в образце. Дело в том, что механические, тепловые и электрические свойства твердого тела существуют не изолированно друг от друга. Расширение тела при нагревании — пример теплового «вмешательства» в его механические свойства: изменение температуры вызывает деформацию. Подобные связи существуют между всеми перечисленными свойствами, и они особенно интересны, когда эти свойства обратимы.

Около двухсот лет назад Франц Эпинус заметил, что драгоценный камень турмалин электризуется при нагревании. Дальнейшие работы показали, что изменение температуры электрически поляризует турмалин примерно так же, как в нашем случае электрическая батарейка поляризовала слюду. В турмалине и многих других кристаллах (даже кристаллах обычного сахара) тепловое воздействие вызывает электрический эффект, называемый *пьезоэлектрическим*.

В 1880 году братья Пьер и Жак Кюри открыли еще одну любопытную взаимосвязь между обратимыми свойствами во многих кристаллах. Так, например, кристаллы кварца и сегнетовой соли можно электрически поляризовать с помощью механического давления. Этот эффект, называемый *пьезоэлектрическим*, вскоре нашел практическое применение (например, в фонографах) для преобразования механических колебаний в электрические импульсы. Таким образом, круг замкнулся; диаграмма на рис. 1 содержит все возможные виды связей между обратимыми механическими, электрическими и тепловыми свойствами твердых тел.

Пока вы сами действительно не обнаружите твердые тела, в которых под влиянием электрического воздействия проявляются обратимые эффекты изменения механических и тепловых свойств, вам может казаться, что этот круг не совсем замкнут. Но в этом случае макроскопическая





Р и с. 1. Взаимосвязь между обратимыми свойствами твердых тел.

теория предлагает вам поверить, что вы уже нашли такие тела. Для макроскопической теории вообще характерны утверждения, касающиеся только связи между наблюдаемыми свойствами.

Если, например, твердое тело обнаруживает пьезоэлектрический эффект, при котором механическое воздействие вызывает обратимый электрический эффект, то в этом же теле может возникнуть и обратный эффект, то есть изменение механических свойств под действием электрического поля. Приложенное к кристаллу электрическое напряжение слегка изменит его форму; если снять напряжение, кристалл вернется к первоначальной форме. В действительности, если вы измерили величину одного из этих эффектов, нет необходимости измерять величину другого. Вы можете вычислить ее, используя макроскопическую теорию и не обращаясь к атомистическим представлениям.

### Консерватизм вещества

Даже не производя вычислений, мы можем высказать ряд полезных качественных соображений о том, как макроскопическая теория связывает обратимые свойства вещества. Одна из таких связей устанавливается посредством широкого обобщения, которое часто называют *принципом подвижного равновесия*, или *принципом Ле-Шателье*.

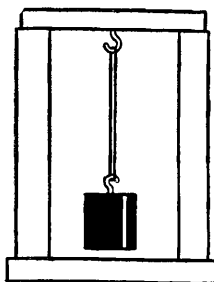
Этот принцип утверждает, что вещество сопротивляется изменениям; образно говоря, оно сопротивляется силе, вызывающей эти изменения, всеми имеющимися у него средствами. Это становится наиболее очевидным, если рассмотреть находящийся под давлением газ.

При сжатии газ вынужден занять меньший объем, «подчиниться» внешнему воздействию, но он делает это крайне «неохотно». В данном случае повышение температуры способствовало бы увеличению объема газа, чем помогло бы ему противостоять внешней силе (давлению). Так вот сжатие газа приводит к повышению его температуры — это замечал каждый, кто хоть когда-нибудь надувал камеру насосом.

Аналогично принцип Ле-Шателье связывает между собой и свойства льда, о которых говорилось выше. Представьте себе смесь льда и воды при температуре замерзания, когда лед не тает, а вода не замерзает. Приложенное внешнее давление заставит эту смесь занять меньший объем. Поскольку вода по сравнению со льдом занимает меньший объем, лед вынужден частично таять, и общий объем смеси уменьшается. В то же время смесь будет стремиться сохранить неизменное состояние и ее температура будет понижаться, препятствуя уменьшению объема и, следовательно, таянию льда. Здесь мы сталкиваемся с явлением, противоположным тому, которое происходит при быстром сжатии газа: внешнее давление приводит не к повышению, а к понижению температуры.

Попробуйте проделать два эксперимента с обычной полоской резины, которые аналогичны рассмотренным выше. Возьмите полоску резины за концы и растяните ее в четыре-пять раз против нормальной длины. Оставьте полоску в этом состоянии около минуты (то есть достаточно долго для того, чтобы ее температура сравнялась с температурой в комнате), а затем дайте ей вернуться к обычной длине. Теперь быстро коснитесь полоски кончиком языка (чувствительным термометром!). Горячее или холоднее она по сравнению с тем, что вы могли ожидать? Если вы сомневаетесь, сравните ее с такой же резиновой полоской, которая оставалась нерастянутой.

Для второго опыта подвесьте на резиновой полоске груз (рис. 2). Измерьте, насколько груз растянет полоску, а затем поместите всю установку в холодильник. Через



Р и с. 2. Полоска резины, растянутая под тяжестью груза.

несколько минут снова измерьте длину полоски (теперь уже в охлажденном состоянии) и сравните с результатом первоначального измерения. Применяв принцип Ле-Шателье, вы можете связать обнаруженное изменение длины во втором опыте с изменением температуры, наблюдавшимся в первом опыте.

### Атомистический подход

Заметим, однако, что с помощью подобных рассуждений нельзя предсказать величину наблюдаемых эффектов. Можно лишь связать два факта: охлаждение резиновой полоски в первом эксперименте и ее удлинение во втором. Результаты теории упругости могут дать при этом лишь алгебраические символы для коэффициентов пропорциональности между напряжениями и деформациями. Единственный способ заменить символ числом — это измерить отношение деформации к напряжению в исследуемом образце. Сама по себе теория не содержит численных результатов.

Конечная цель *микроскопического*, или *атомистического*, подхода состоит в том, чтобы найти эти недостающие числа, проникнуть глубже в поведение твердых тел и вывести их наблюдаемые характеристики, зная физические свойства и «способ укладки» атомов, составляющих эти тела. История этого подхода насчитывает более ста лет. Само же атомное строение материи предполагалось

уже на протяжении двух тысячелетий\*. Однако достижения атомистического подхода оставались немногочисленными до тех пор, пока открытие дифракции рентгеновских лучей на кристаллах и создание волновой механики не проложили прямой дороги к его систематическому развитию.

Идея о том, что все вещества состоят из атомов, позволяет сразу же обрисовать различия между тремя состояниями вещества — газообразным, жидким и твердым. В газах атомы (или, возможно, молекулы, каждая из которых состоит из нескольких прочно связанных друг с другом атомов) летают в виде крошечных компактных частиц. Они движутся совершенно независимо и очень слабо воздействуют друг на друга, за исключением тех моментов, когда два атома (или две молекулы) сталкиваются и один из них увеличивает свою скорость за счет другого. Если бы газ не был заключен в сосуд, молекулы разлетелись бы во всех возможных направлениях.

Когда температура газа понижается, понижаются и средние скорости молекул; молекулы начинают «чувствовать» действие сил взаимного притяжения. При достаточно низких температурах эти силы приводят к сцеплению молекул, так что образуется жидкость. В жидкости молекулы упакованы очень плотно, но все же еще способны передвигаться. В частности, они могут перемещаться с места на место, обеспечивая тем самым текучесть жидкости.

При еще более низких температурах жидкость затвердевает. В твердом теле молекулы упакованы лишь немногим более плотно, чем в жидкости (а во льду даже менее плотно, чем в воде), но они уже не могут перемещаться с места на место с прежней легкостью. Их движение теперь сводится к колебаниям вокруг фиксированных положений равновесия, от которых они не могут далеко уйти. Даже при абсолютном нуле (будь эта температура достижима)

---

\* Гипотеза об атомном строении вещества, лежащая в основе микроскопического подхода, высказывалась (правда, в наивной форме) еще греческими философами Левкиппом и Демокритом, а позднее последовательно развивалась Авогадро, Дальтоном, Ломоносовым и др. В конце прошлого века эта гипотеза получила экспериментальное обоснование и превратилась в один из краеугольных камней фундамента современной физики и химии. — *Прим. ред.*

молекулы продолжали бы двигаться, совершая так называемые *нулевые колебания*\*.

Представление о твердом теле как о системе плотно упакованных молекул, связанных силами взаимного притяжения и находящихся в постоянном тепловом возбуждении, объясняет, почему столь трудно построить законченную количественную атомистическую теорию твердых тел. Если развивать эту теорию, исходя из первых принципов\*\*, мы придем к математическим уравнениям, описывающим поведение системы очень большого числа частиц, какой является совокупность атомов твердого тела. Эти уравнения слишком сложны для того, чтобы их можно было решить, и не столь «прозрачны», чтобы с их помощью можно было «заглянуть внутрь» твердого тела. Характерно, что физика твердого тела по существу вынуждена отказаться от своего первоначального идеала — вывода точных количественных законов поведения твердого тела на основе первых принципов — и ставит перед собой более скромную цель.

### Цель атомистического подхода

Эта цель состоит скорее в том, чтобы достичь понимания, а не в том, чтобы дать рецепты для точных расчетов. Стремясь к ней, физик прежде всего выделяет для изучения конкретное явление и делает разумное предположение о том, какой вид поведения атомов «несет ответственность» за него. Затем физик строит воображаемую модель, учитывающую это поведение, пренебрегая всеми теми побочными деталями, которые он считает в данном случае несущественными. Далее он вычисляет свойства модели и сравнивает свой ответ с результатами экспериментов на реальных твердых телах. Если полученный им результат находится хотя бы в грубом согласии с экспериментом, физик принимает модель в качестве правильного объясне-

---

\* Следует заметить, что нулевые колебания являются чисто квантовым эффектом и не имеют даже качественного объяснения в рамках классических представлений. — *Прим. ред.*

\*\* Под «первыми принципами» подразумевают обычно основные фундаментальные законы поведения материи. «Из первых принципов» — значит исходя из коренных присущих частицам абсолютных свойств и основных законов физики. — *Прим. ред.*

вия явления, точнее говоря, его упрощенной приближенной копии.

Ясно, что успех такой попытки зависит от совпадения нескольких факторов. Делая свое «разумное предположение», физик пытается добавить еще одну гипотезу к тем, что были высказаны до него другими учеными (разумеется, он должен быть знаком с этими гипотезами). Его модель должна согласовываться с другими удачными моделями, которые используются при анализе других явлений. Дело в том, что явления могут быть разные, но твердое тело, в котором они происходят, — одно и то же. При построении модели физик должен быть достаточно изобретателен, чтобы сделать ее поддающейся математической обработке и получить численный результат для решающего сравнения с экспериментом. Наконец, он должен обладать физическим здравым смыслом для решения вопроса о том, что считать хорошо согласующимся с опытом: для этого в одних случаях расхождение не должно превышать 10%, тогда как в других достаточно совпадения с точностью до порядка (множителя 10).

На протяжении всей книги будет показан атомистический подход в действии. Вы заметите, что модели строятся с минимальным числом деталей, потребных для описания моделируемых явлений. Эта неизменная экономия обусловлена очень глубоким эстетическим принципом всех наук, который часто именуется «бритвой Оккама». Не следует умножать число гипотез сверх тех, что необходимы для объяснения фактов. Физик постарается удалить из модели те детали, которые несущественны для его целей, и не прибегать к атомистическому подходу там, где можно обойтись макроскопическими рассуждениями.

Наиболее ранние и простейшие атомистические модели были предназначены для объяснения теплоемкости; именно они рассмотрены в гл. II и III. Простота и эффективность выдвинули эти модели на особо важное место среди всех моделей твердого тела.

## ТЕПЛОТА

*Все-таки странно,  
что существует слово  
для обозначения того,  
чего, строго говоря,  
не существует в природе, —  
именно покоя.*

МАКС БОРН

---

В течение XIX столетия физикам удалось понять точный смысл двух основных величин в теории теплоты: количества тепла и температуры. На ранней стадии изучения казалось естественным считать тепло, «перетекающее» от горячего тела к холодному, некоторой особой субстанцией\*. Однако около 1800 года многие эксперименты (особенно поставленные Румфордом) убедительно показали, что количество тепла в горячих телах связано с определенным видом *движения*, а именно с неорганизованным, хаотическим движением частиц, составляющих эти тела.

Таким образом, нагревание холодного тела сводится к тому, чтобы возбудить движение составляющих его частиц (молекул) посредством соударений с частицами (молекулами) горячего тела. С этой точки зрения и количество тепла, и разность температур, вынуждающую это тепло «перетекать», можно связать с такого рода молекулярными движениями.

---

\* Эта субстанция получила название теплорода, а теории, построенные на ее основе, — теории теплорода. Когда физический смысл понятий «теплота» и «температура» был выяснен, идея теплорода как особой субстанции и теории, с ним связанные, утратили свое значение, исчезли из физики и сохранились лишь в трудах по истории науки. — *Прим. ред.*

## Энергия теплового движения

Еще до 1800 года многократно измерялось количество тепла, необходимое для изменения температуры различных веществ на различную величину. На основе этих измерений были составлены таблицы *теплоемкости* — количества теплоты, необходимого для увеличения температуры данной массы вещества на один градус. Пытаясь систематизировать данные по теплоемкости, Пьер Дюлонг и Алексис Пти сделали одно важное наблюдение (это произошло вскоре после смерти Румфорда). Они заметили, что большинство химических элементов, находясь в твердом состоянии, поглощает примерно одинаковое количество тепла. Это количество тепла не зависит от вида элемента при условии, что веса твердых тел, взятых для сравнения, пропорциональны химическим атомным весам составляющих эти тела элементов.

*Атомные веса* химических элементов — это числа, указывающие пропорции, в которых соединяются различные элементы при образовании сложных химических веществ. Например, углероду и кислороду приблизительно приписываются атомные веса 12 и 16. Соответственно 12 г углерода могут соединиться с 16 г кислорода, образуя 28 г окиси углерода, а если количество кислорода будет вдвое большим, образуется 44 г двуокиси углерода (углекислого газа).

Химические соединения всегда содержат составляющие их вещества в простых пропорциях, если за весовые единицы для элементов выбраны их атомные веса. Этот факт убедительно свидетельствовал в пользу гипотезы об атомистическом строении материи. Согласно этой гипотезе, каждое химическое соединение состоит из мириадов крошечных молекул, тождественных друг другу. В свою очередь каждая молекула состоит из сравнительно небольшого числа атомов, и истинные веса этих атомов пропорциональны атомным химическим весам.

Следовательно, число атомов в 12 г углерода соответствует числу атомов в 16 г кислорода. Более того, таково же и число молекул углекислого газа в 44 г этого вещества. Число атомов в *грамм-атоме* элемента или число молекул в *грамм-молекуле* химического соединения лежит в основе физических и химических расчетов; оно носит



название числа *Авогадро* и приближенно равно  $6,02 \cdot 10^{23}$ \*

Если принять атомную гипотезу, становится понятным действительный смысл вывода, сделанного Дюлонгом и Пти: количество тепла, поглощаемое твердым веществом, зависит в первую очередь от числа атомов в нем и лишь в ничтожной степени определяется «сортом» этих атомов.

Иными словами, количество тепла (в расчете на один атом), необходимое для повышения температуры простого твердого тела, составляет в основном одну и ту же величину для большинства элементов. Около 6 калорий тепла повысят на один градус температуру грамм-атома почти любого элемента, находящегося в твердом состоянии. Особые случаи, когда необходимое количество тепла существенно меньше 6 калорий, мы встречаем среди элементов с низким атомным весом, имеющих высокую точку плавления (например, бор и углерод).

Казалось бы, на основании наблюдения Дюлонга и Пти весьма заманчиво сделать вывод о том, что количество тепла (в расчете на атом), требуемое для нагревания вещества на один градус, одинаково для всех видов вещества при любых условиях. Однако на деле это далеко не так. Для нагревания грамм-атома элемента, находящегося в твердом состоянии, на один градус необходимо 6 калорий, тогда как, если элемент находится в газообразном состоянии, для той же цели достаточно всего лишь 3 калории. Этот факт говорит о том, что теплоемкость зависит не столько от «сорта» атомов, сколько от их агрегатного состояния.

Первая половина XIX века характеризуется все более четким осознанием того факта, что поглощаемое веществом тепло в точности эквивалентно энергии движения атомов в веществе. Примерно в середине столетия Джеймс Джоуль точно установил количество энергии, эквивалентное одной калории; эту величину часто называют *механическим эквивалентом теплоты* (см. приложение). Естественно было ожидать поэтому, что для объяснения закона Дюлонга и Пти и различия в теплоемкостях твер-

---

\* Имея дело с очень большими или очень малыми числами, удобно выражать их в виде степеней числа 10. Так,  $10^{17}$  означает огромное число, которое следовало бы записать в виде единицы с 17 нулями, а  $10^{-17}$  — крохотная дробь, получаемая при делении единицы на это огромное число. Согласно этой записи,  $2 \cdot 10^3$  означает две тысячи, а  $\frac{1}{2} \cdot 10^{-3}$  или  $5 \cdot 10^{-4}$  — одну двухтысячную.

дых тел и газов будет найдено какое-либо чисто механическое объяснение.

Однако такое объяснение пришло лишь с развитием статистической механики, обязанной своим появлением в первую очередь Джеймсу Максвеллу, Людвигу Больцману и Уилларду Гиббсу. Эти ученые нашли способ описать наблюдаемое поведение вещества, применяя статистические вероятностные понятия к ансамблям из очень большого числа частиц; важно, что при этом каждая из частиц в отдельности подчиняется хорошо известным законам механики. Максвелл, Больцман и особенно Гиббс развили методы, позволяющие описать поведение таких ансамблей в среднем, несмотря на случайное хаотическое поведение составляющих эти ансамбли индивидуальных частиц (в действительности именно благодаря такому хаотическому поведению!).

### Независимые атомы

Прежде чем изучить, как «работают» методы статистической механики применительно к твердому телу, полезно обратиться к более простому случаю — к газу. Газ описывается следующей упрощенной моделью. Каждый атом считается независимой *точечной массой*, то есть частицей, имеющей массу, но не обладающей геометрическими размерами и не «чувствующей» ни притяжения, ни отталкивания со стороны других атомов; воздействие атомов друг на друга проявляется лишь в редкие моменты их соударений.

Разумеется, такая модель чрезвычайно упрощает реальную ситуацию. В других моделях атомы выступают, например, как сложные структуры, состоящие из ядра и вращающихся вокруг него электронов; иногда следует учитывать также взаимное притяжение или отталкивание атомов. Однако эти усложнения представляются все менее и менее важными по мере того, как мы переходим ко все более разреженному газу. Иными словами, можно ожидать, что поведение нашей модели будет описывать реальное поведение газа более точно в том случае, если газу предоставлена возможность расширяться и занимать большой объем пространства.

Но и в такой модели все же следует учитывать соударения между атомами, но делать это надо как бы «испод-

тишка» — ведь газ-то идеальный! Дело в том, что именно эти соударения приводят к обмену энергией между точечными массами, которые моделируют атомы. Два сталкивающихся атома при сближении могут иметь различные скорости и, следовательно, различные *кинетические энергии* (энергии движения). Во время соударения один из атомов может передать часть своей кинетической энергии другому, так что после соударения оба атома приобретут другие значения скоростей и энергий.

Если все атомы обмениваются друг с другом энергиями так, как описано выше, то с помощью методов статистической механики можно вычислить средние значения характеристик каждого атома. Тогда свойства газа в целом можно получить простым умножением этих характеристик на число содержащихся в газе атомов. Определенные таким образом свойства модели независимых атомов позволяют сформулировать закон поведения газа, известный под названием *уравнения идеального газа*. Это уравнение объединяет эмпирические законы, открытые ранее Робертом Бойлем, Жаком Шарлем и Жозефом Гей-Люссаком в экспериментах на реальных газах. Объединенный закон связывает давление газа  $p$ , занимаемый им объем  $V$  и абсолютную температуру  $T$  грамм-атома газа следующим простым соотношением:

$$pV = RT.$$

Коэффициент пропорциональности  $R$  в этом выражении называется *универсальной газовой постоянной*; он равен 1,985 калории на градус и одинаков для газов любого элемента\*.

Однако для наших целей гораздо важнее другой вывод из приведенного модельного расчета, имеющий прямое отношение к величине теплоемкости. Именно полная кинетическая энергия атомов в модели идеального газа точечных масс составляет  $\frac{3}{2} RT$  в расчете на грамм-атом. Следовательно, чтобы повысить температуру газа на один

---

\* Численные значения коэффициента  $R$ , разумеется, зависят от выбора единиц измерения входящих в закон величин. Очевидно, что произведение давления  $p$  на объем  $V$  в любой системе единиц даст энергию в единицах той же системы; если это значение энергии выразить в калориях, то для  $R$  получим приведенное в тексте значение  $R = 1,985 \text{ кал/град}$ . — *Прим. ред.*

градус, требуется количество тепла, равное  $\frac{3}{2}R$ , — это и есть по определению теплоемкость газа. Подставляя приведенное выше значение  $R$ , получаем для теплоемкости значение около 3 калорий; именно эта величина была установлена экспериментально, и она составляет в точности половину значения теплоемкости, найденного Дюлонгом и Пти для твердых тел.

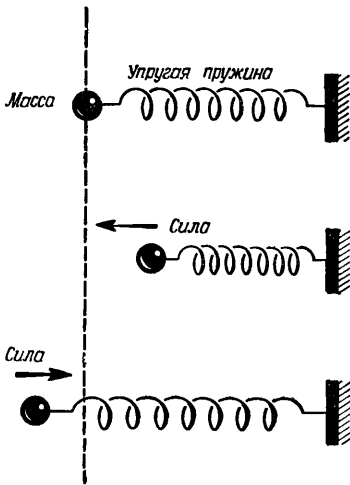
### Атомы и осцилляторы

Таким образом, возникает задача, как построить разумную механическую модель для твердого тела, которое состоит из тех же атомов, что и газ, но обладает вдвое большей теплоемкостью. Ясно, что в твердом теле движение точечных масс (атомов) уже нельзя считать независимым. Атомы расположены на близком расстоянии и влияют друг на друга столь сильно, что практически лишены возможности перемещаться. Движение атомов в твердом теле сводится лишь к колебаниям вблизи фиксированных положений равновесия.

Именно колебательный характер движения атомов твердого тела дает нам ключ к построению разумной модели. Мы уже знакомы со многими случаями колебаний вокруг фиксированного положения равновесия. Так, маятник качается взад и вперед, всякий раз проходя фиксированное положение равновесия, совпадающее с наименьшим положением его центра тяжести. Массивное тело, укрепленное на пружине, можно заставить колебаться около положения равновесия, толкнув и затем отпустив его. Физики часто идеализируют эти и многие другие случаи колебаний, вводя представление об очень полезном, но несуществующем объекте — *гармоническом осцилляторе*.

Наиболее наглядно гармонический осциллятор можно представить в виде точечной массы, находящейся на конце невесомой пружины (противоположный конец пружины прочно закреплен — см. рис. 3). При смещении точечной массы из положения равновесия возникающая со стороны пружины сила стремится вернуть ее в прежнее положение. Эта сила тем больше, чем дальше от положения равновесия смещена точечная масса; сила исчезает в самом положении равновесия и меняет знак при смещении в противоположную сторону от него. Модель гармониче-

Р и с. 3. Пружинный маятник—простейшая модель гармонического осциллятора.



ского осциллятора особенно проста потому, что в ней принимается прямо пропорциональная зависимость между возвращающей силой и смещением точечной массы из ее положения равновесия; в случае *ангармонического* осциллятора эта связь сложнее\*.

Заставить осциллятор колебаться можно лишь в том случае, если сообщить ему энергию; очевидно, эта энергия тем больше, чем дальше отклоняется осциллятор от положения равновесия. Однако очевидно также, что эта энергия не является целиком кинетической (по крайней мере не во все моменты времени), и в этом состоит отличие от случая свободно движущихся точечных масс в модели газа. В те моменты времени, когда осциллятор проскакивает свое положение равновесия, его энергия является полностью кинетической. Но в те моменты, когда осциллятор достигает точки, наиболее удаленной от положения равновесия, скорость его равна нулю, то есть в это мгновение он покоится, а кинетическая энергия всякого покоящегося тела равна нулю.

### Потенциальная и кинетическая энергия

Имея в виду лишь кинетическую энергию, можно было бы заключить, что вся энергия осциллятора меняется от нулевого значения (когда осциллятор находится в

---

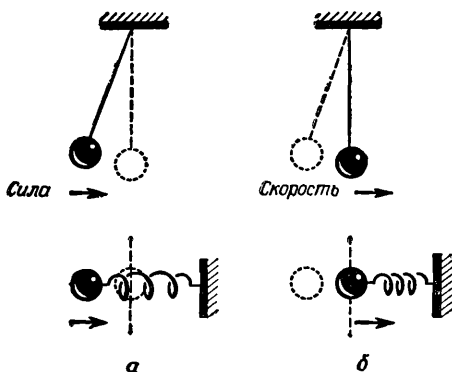
\* Математическое выражение для силы упругости пружины  $F$  при малых смещениях  $x$  от положения равновесия можно записать в виде  $F = -kx$ , где  $k$  — коэффициент упругости пружины, или ее жесткость. — *Прим. ред.*

крайних точках своего колебания) до некоторого максимального значения, которое достигается в момент прохождение положения равновесия. Но если вам приходилось когда-либо слышать о законе сохранения энергии, подобный вывод должен был бы насторожить вас. На самом деле нетрудно понять, каким образом осциллятор все время сохраняет неизменной полную энергию; для этого достаточно вспомнить часто используемое определение энергии как возможности совершать работу.

Когда осциллятор проходит положение равновесия, он может совершить работу, толкая какой-либо предмет. Однако, даже находясь в крайних точках своего колебания (то есть точках, наиболее удаленных от положения равновесия), осциллятор все еще может совершать работу. Так, если осциллятор представляет собой маятник, то в крайних точках его центр тяжести занимает более высокое положение, чем в средней точке; следовательно, падая, маятник может совершить работу, толкая по пути какой-либо предмет. Пусть осциллятор — точечная масса на пружине, которая максимально сжата или растянута в крайних точках колебания. Возвращаясь к нормальной длине, пружина может совершить работу, перемещая какое-либо тело. Если вы возбуждаете колебания, смещая осциллятор к его крайнему положению, вы совершаете над ним работу (затрачивая энергию), а затем даете ему возможность эту энергию «возвратить» (совершить работу).

Запас работы, которую может совершить осциллятор за счет отклонения от положения равновесия, носит название *потенциальной энергии* осциллятора, тогда как запас работы, которую он мог бы выполнить за счет своего движения, называется *кинетической энергией*. Наглядно можно представить себе, что, двигаясь к положению равновесия, осциллятор как бы производит работу над самим собой, увеличивая тем самым скорость своего движения; при этом потенциальная энергия целиком переходит в кинетическую. После прохождения положения равновесия осциллятор как бы «оттягивает» себя все дальше от него, запасая энергию в форме потенциальной энергии.

Таким образом, полная энергия осциллятора сохраняется неизменной, но при колебаниях она преобразуется из одной формы в другую (рис. 4). Оказывается, что в среднем за один цикл колебания средняя кинетическая

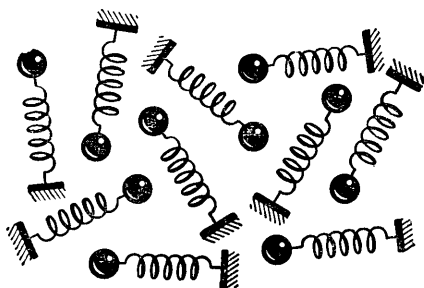


Р и с. 4. Потенциальная (а) и кинетическая (б) энергия осциллятора.

энергия равна средней потенциальной, а сумма их равна полной энергии осциллятора.

Теперь уже почти напрашивается следующая простая модель твердого тела. Твердое тело — это набор независимых гармонических осцилляторов, которые могут обмениваться друг с другом энергией аналогично тому, как это происходило при столкновениях независимых свободно движущихся точечных масс в модели газа. Сильные взаимодействия между каждым атомом и его окружением удерживают этот атом в определенном месте твердого тела (положении равновесия); в нашей модели (грузы на пружинах) эти взаимодействия представлены возвращающей силой пружины (пропорциональной отклонению), действующей на прикрепленный к ней груз (рис. 5). Когда мы вводим энергию в такое твердое тело путем его нагревания, половина введенной энергии расходуется на увеличение средней кинетической энергии осцилляторов, тогда как вторая половина идет на увеличение их средней потенциальной энергии.

Если повышение температуры связано лишь с приростом средней кинетической энергии, то наша модель легко объясняет, почему у твердого тела теплоемкость вдвое больше, чем у газа. Тепловая энергия, подведенная к идеальному газу, полностью пойдет на увеличение кинетической энергии атомов газа, ибо атомы газа не обладают потенциальной энергией. Если, однако, то же коли-



Р и с. 5. Наглядная модель твердого тела (совокупность осцилляторов).

чество тепловой энергии подвести к твердому телу, то лишь половина ее проявится в форме кинетической энергии осцилляторов, тогда как вторая половина «исчезнет» в форме потенциальной энергии.

### Температура

Приведенное выше рассуждение о смысле понятия «температура» подтверждается следующими соображениями. Вспомним прежде всего, что числа, которыми принято обычно характеризовать температуру, совершенно произвольны. Заметив, например, что температура кипения воды выше температуры ее замерзания, вы можете принять эти температуры за 100 градусов и нуль соответственно, установив таким образом стоградусную шкалу температур\*.

Но единственный физический факт, использованный при этом, состоит в том, что тепло будет «перетекать» от кипящей воды к замерзающей — это как раз и означает, что кипящая вода имеет более «высокую» температуру. В частности, при равенстве температур двух тел тепло не

\* Шкала температур, выбранная указанным способом, разумеется, с надлежащими оговорками относительно качеств воды, давления и других условий, носит название шкалы Цельсия. Она была предложена шведским физиком Цельсием в 1740 году и до сих пор широко применяется. Любопытно, что сам Цельсий предложил принять за нуль точку кипения воды, а за 100° — точку ее замерзания. Однако позже физики, сохранив название шкалы, поменяли точки местами. В научных исследованиях чаще пользуются так называемой абсолютной шкалой Кельвина (° К), в которой нуль шкалы Цельсия соответствует 273° К. — *Прим. ред.*



может переходить от одного из них к другому. Теперь снова представим себе модель твердого тела в виде набора гармонических осцилляторов и поместим такое тело в газ; пусть при этом число атомов газа равно числу атомов твердого тела. Если газ горячее, чем твердое тело, атомы газа начнут отдавать тепло атомам твердого тела путем соударений (в каждом соударении атом газа будет терять кинетическую энергию). Твердое тело поглотит эту тепловую энергию, и это скажется в возрастании амплитуды колебаний составляющих данное тело гармонических осцилляторов. Поскольку половина энергии идет при этом на увеличение средней потенциальной энергии осцилляторов, а в процессе соударения изменяется лишь кинетическая энергия, газ будет остывать вдвое быстрее, чем твердое тело — нагреваться. Таким образом, для повышения температуры твердого тела на один градус потребуется вдвое большее количество тепла, чем для газа, а именно  $3R$  на каждый грамм-атом (против  $\frac{3}{2} R$  у газа).

Ввиду того что тепловое поведение газа, состоящего из независимых, одинаковых и не объединенных в молекулы атомов, обладает относительной простотой, такие газы (например, гелий) используются в качестве рабочего вещества стандартных термометров. Другие типы термометров (где в качестве рабочего вещества используются жидкости или твердые вещества) калибруются путем сравнения с газовым термометром. Собственно температура определяется иногда как физическая величина, пропорциональная средней кинетической энергии одноатомного газа\*.

Казалось бы, можно с равным основанием определить температуру как величину, пропорциональную средней кинетической энергии атомов твердого тела. Приведенное выше описание твердых тел позволяет предположить, что любая температурная шкала, основанная на свойствах газов, могла бы быть с тем же успехом основана на поведении твердого тела и все различие состояло бы в наличии множителя 2. Однако, как показано в гл. III, в действительности тепловое поведение твердого тела много сложнее.

---

\* Одноатомным (или моноатомным) называют газ, состоящий из одинаковых атомов. — *Прим. ред.*

## ТЕПЛОЕМКОСТЬ

*Природа, по-видимому, делает скачки,  
и даже довольно странные.*

МАКС ПЛАНК

---

В гл. II мы оставили вне поля зрения два важных факта, касающихся теплоемкости твердых тел. Прежде всего теплоемкости таких атомарных твердых тел, как бор и углерод, гораздо ниже значений, которых требует закон Дюлонга и Пти. Кроме того, теплоемкость всех твердых тел обнаруживает зависимость от той температуры, при которой теплоемкость измеряется, так что, если бы Дюлонг и Пти жили в более холодном мире, им, возможно, и не удалось бы открыть свой закон.

В предыдущей главе мы показали, что для любого атомарного твердого тела теплоемкость составляет 6 калорий на градус в расчете на один грамм-атом; при этом считалось несущественным, нагреваем ли мы твердое тело от 10 до 11 градусов или от 1000 до 1001 градуса. Однако в действительности теплоемкость любого твердого тела при низких температурах ниже, чем при высоких; более того, она приближается к нулю при стремлении температуры к абсолютному нулю ( $-273^{\circ}$  C).

Эти трудности разрешил в 1907 году Альберт Эйнштейн, что явилось одним из первых триумфов квантовой теории, созданной в начале века Максом Планком. Совершенно неожиданно оказалось, что зависимость теплоемкости от природы твердого тела и от температуры можно объяснить общими причинами.

## Квантовомеханические осцилляторы

Планк пришел к идее квантов, пытаясь объяснить свойства света, который излучается нагреваемым черным телом. (В качестве «очень черного» тела может служить отверстие в пустой полости с непрозрачной оболочкой.) При нагревании полости из отверстия излучается много световых волн различной длины. Это излучение происходит вследствие колебаний атомов на внутренней поверхности полости. Каждый атом быстро движется туда и обратно, а поскольку у атома имеется электрический заряд, при таком движении он излучает электромагнитные волны подобно миниатюрной радиоантенне.

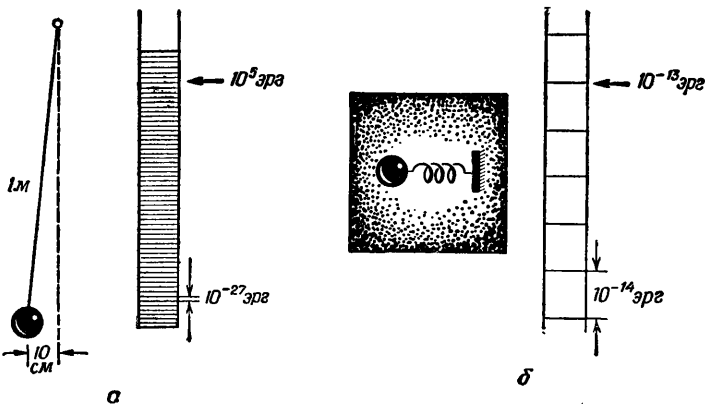
Некоторые из этих волн имеют очень малую длину, попадающую в видимую область, — они создают красноватое свечение тела. Другие, более длинные, располагаются в инфракрасной области; появляются также и еще более длинные волны — радиоволны. Много экспериментов ставилось для того, чтобы определить, какая часть энергии излучения приходится на волны той или иной длины. Планк показал, что экспериментальные результаты можно объяснить, лишь предположив, что каждый излучающий атом испускает или поглощает энергию только определенными порциями (дискретно), а не непрерывно, как это считалось ранее.

Планку удалось показать, что, если излучающий атом колеблется подобно гармоническому осциллятору, он получает (или теряет) энергию отдельными дискретными «порциями». Величина каждой такой «порции» равна  $h\nu$ , где  $\nu$  — частота, или число колебаний осциллятора в секунду\*, тогда как  $h$  — постоянная величина (константа), имеющая одно и то же значение для любого осциллятора независимо от его частоты. В результате анализа излучения черного тела Планк нашел значение этой константы ( $h = 6,62 \cdot 10^{-27}$  эрг·сек); с тех пор эта величина  $h$  называется *постоянной Планка*.

Новая идея о том, что осциллятор может находиться лишь в дискретных энергетических состояниях, разделен-

---

\* Для частоты естественной единицей измерения является частота в одно колебание в секунду; она называется герц (сокращенно *гц*) в честь выдающегося немецкого физика Генриха Герца (1857—1894). — *Прим. ред.*



Р и с. 6. Разрешенные уровни энергии для обычного маятника — частота  $0,5$  гц (а) и для атома в твердом теле — частота  $10^{12}$  гц (б).

ных энергией  $h\nu$ , не могла, разумеется, возникнуть при изучении шаров и пружин видимого размера. Это означало бы, что любой колеблющийся осциллятор (например, маятник) может «выбирать» значения амплитуды своего колебания лишь из определенного набора разрешенных амплитуд. Рис. 6 четко иллюстрирует разницу между тем, что предсказывает квантовая теория для обычного маятника и для колеблющегося атома.

Энергия колебаний математического маятника массой  $200$  г и длиной около  $1$  м составляет примерно  $10^5$  эрг, если амплитуда колебаний достигает  $10$  см. При частоте колебаний порядка  $0,5$  гц расстояние между уровнями энергии составляет около  $10^{-27}$  эрг, то есть неизмеримо малую ( $10^{-32}$ !) долю энергии маятника. С другой стороны, как видно из рис. 6, колеблющийся в твердом теле атом при нормальной температуре имеет энергию порядка  $10^{-18}$  эрг при частоте колебаний  $10^{12}$  гц, так что расстояние между колебательными энергетическими уровнями может составлять всего лишь  $1/10$  средней энергии колебаний.

Таким образом, соседние энергетические уровни маятника будут расположены столь близко друг к другу, что ни один эксперимент не в состоянии обнаружить разницу между ними. В то же время промежутки между разрешенными значениями энергии колеблющегося атома могут

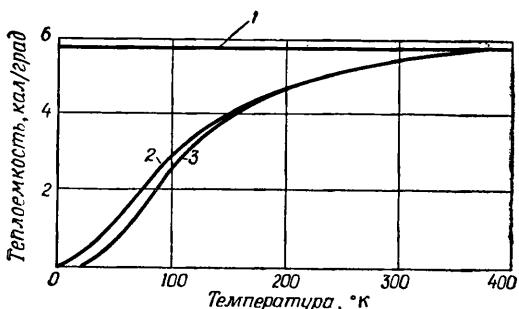
составлять, как мы видели, значительную часть его полной энергии. Различие в энергетических состояниях отдельных атомов может дать огромный суммарный эффект при определении свойств ансамбля из большого числа атомов.

Без сомнения, при построении моделей проще всего использовать гармонический осциллятор, так как его частота не зависит от амплитуды колебаний. Отсюда следует, что разница в энергии между двумя ближайшими разрешенными состояниями в квантовой теории есть постоянная величина, зависящая только от частоты самого осциллятора. Разрешенные осциллятору значения энергии — это  $E_0$ ,  $E_1 = E_0 + h\nu$ ,  $E_2 = E_0 + 2h\nu$  и т. д. (рис. 6) (мы нумеруем уровни энергии в порядке возрастания,  $E_0$  — некоторая наименьшая энергия).

Представим себе теперь, что могло бы произойти, если бы мы начали медленно нагревать твердое тело (совокупность гармонических осцилляторов!), начиная с абсолютного нуля — температуры, когда все осцилляторы находятся в наименьшем энергетическом состоянии. При повышении температуры окружающей среды ни один осциллятор не может воспринять тепловой энергии в количестве, меньшем, чем один квант энергии  $h\nu$ .

Твердое тело состоит из большого числа  $N$  осцилляторов, поэтому оно может воспринять энергию  $h\nu$  в точности  $N$  различными способами — эта энергия может быть сообщена любому из  $N$  осцилляторов. Следовательно, у твердого тела имеется  $N$  способов удержать полученную им малую добавку энергии  $h\nu$ . Добавление к энергии твердого тела вдвое большей порции (двух квантов энергии  $2h\nu$ ) возможно уже гораздо большим числом способов. Энергию  $2h\nu$  может получить любой из осцилляторов; кроме того, любая пара осцилляторов может получить по половине добавленной энергии. Очевидно, что число способов «удержания» сообщенной энергии в модели из  $N$  осцилляторов с ростом вводимых порций энергии увеличивается очень быстро.

Система осцилляторов поглощает энергию тем легче, чем больше число способов ее распределения по отдельным осцилляторам. Таким образом, при низких температурах для передачи тепла системе осцилляторов температуру следует повышать сильнее, чем если бы твердое тело могло поглощать любое, сколь угодно малое значение



Р и с. 7. Измеренные и вычисленные значения теплоемкости алюминия.

1 — значение по Дюлонгу и Пти; 2 — экспериментальная кривая; 3 — кривая по теории Эйнштейна.

энергии. Это утверждение в точности эквивалентно следующему: малое количество поглощенной энергии связано с большим ростом температуры; другими словами, теплоемкость твердого тела мала. В этом смысле модель твердого тела как набора гармонических квантовых осцилляторов хорошо передает поведение теплоемкостей твердых тел при очень низких температурах.

С дальнейшим ростом температуры твердого тела (а это связано, как мы знаем, с тем, что оно поглощает большее количество энергии) все более возрастает и число способов «удержания» поглощенной энергии. Можно сказать, что поведение твердого тела все более походит на поведение набора осцилляторов с бесконечно большим числом способов распределения энергии по осцилляторам, или, другими словами, на поведение набора классических осцилляторов без каких-либо квантовых ограничений. Таким образом, по мере повышения температуры важность квантовых эффектов уменьшается и кривая теплоемкости «выходит» на постоянное значение (6 кал/град), предсказанное Дюлонгом и Пти (рис. 7).

Наша модель описывает даже малую теплоемкость при комнатных температурах таких твердых тел, как бор и углерод; эти тела имеют высокие точки плавления и построены из легких атомов. Высокие точки плавления означают, что силы взаимодействия между атомами очень велики и энергично препятствуют взаимному движению; в нашей модели это соответствует необыкновенно жестким «пружинам». Кроме того, относительно малый вес

атомов бора и углерода означает необыкновенную малость масс осцилляторов. Два указанных фактора — малая масса и большая упругость осцилляторов — приводят к тому, что частота колебаний (а следовательно, и интервалы между разрешенными уровнями энергии  $h\nu$ ) этих осцилляторов чрезвычайно велика. Именно в силу последнего обстоятельства закон Дюлонга — Пти для этих веществ при обычных температурах оказывается неприменимым (он начинает выполняться лишь по достижении температур более высоких, чем для большинства других твердых тел).

Итак, модель твердого тела по Эйнштейну объясняет два момента. Прежде всего эта модель в двух предельных случаях правильно описывает наблюдаемое поведение теплоемкости, а именно стремительное уменьшение теплоемкости до нуля вблизи абсолютного нуля температуры и приближение к значению  $6 \text{ кал/град}$  (закон Дюлонга — Пти) при достаточно высоких температурах. Кроме того, приписывая осцилляторам различных твердых тел различную частоту, можно описать с помощью модели Эйнштейна и различия в поведении различных твердых тел между двумя указанными пределами. Поскольку формула Эйнштейна для теплоемкости содержит величину  $\nu$ , последнюю можно подобрать так, чтобы наилучшим образом согласовать формулу с реально измеряемой кривой теплоемкости данного твердого тела. Например, найденные таким образом значения  $\nu$  для алюминия и свинца составляют соответственно  $6,6 \cdot 10^{12} \text{ гц}$  и  $2,2 \cdot 10^{12} \text{ гц}$ .

Вообще число, которое служит подобным целям, ученые называют *неопределенным параметром*. Как правило, всегда можно «изготовить» формулу, описывающую любые экспериментальные данные, — для этого надо только ввести в эту формулу достаточное число неопределенных параметров. Если модель построена для описания реального физического явления, то очень важно, чтобы каждый параметр имел какой-либо ясный физический смысл. В отношении частоты  $\nu$  возникает вопрос, имеет ли эта величина, выбранная, чтобы наилучшим образом согласовать теорию с экспериментальными данными по теплоемкости, реальный физический смысл частоты колебаний настоящего атома в настоящем твердом теле.

К счастью, в нашем случае можно показать, что столь большие значения частоты действительно имеют опреде-

ленный физический смысл. В частности, одно из возможных доказательств состоит в изучении прохождения света через твердые тела; мы рассмотрим это явление в следующих главах, после того как детальнее разберемся в том, каким образом твердые тела строятся из атомов.

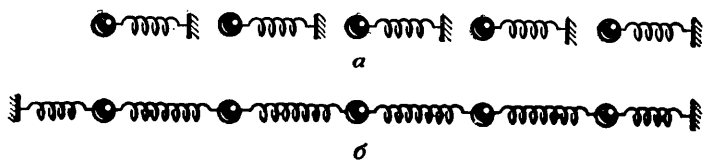
Сначала, однако, стоит внимательнее изучить одну из особенностей модели Эйнштейна, а именно ту, что приводит к отклонению вычисленных значений теплоемкости от соответствующих экспериментальных значений при любом выборе параметра частоты  $\nu$ . Стремясь к своей основной цели — объяснению пониженных значений теплоемкости при низких температурах, модель Эйнштейна несколько упрощает реальную ситуацию. Как видно из рис. 7, вычисленная кривая теплоемкости при низких температурах приближается к нулю слишком быстро; тем самым непригодность закона Дюлонга и Пти несколько переоценивается.

### Связанные осцилляторы

Такая переоценка выдвигает перед нами новую проблему: каким разумным образом следует улучшить модель Эйнштейна, чтобы увеличить значение теплоемкости при низких температурах? Успех модели в объяснении необычных свойств бора и алмаза сразу подсказывает нам один из возможных путей такого улучшения. В указанных двух случаях модель удалось приспособить к описанию теплоемкости, приписав атомным осцилляторам высокие частоты и тем самым затруднив для них поглощение тепла. Ясно, что верно и обратное: приписав некоторым осцилляторам очень низкую частоту, можно облегчить для них поглощение тепла при низких температурах. Тогда роль этих осцилляторов сведется к тому, чтобы увеличить теплоемкость именно там, где это «нужно» (то есть в области низких температур); при высоких температурах осцилляторы с высокой частотой будут по-прежнему ограничивать рост теплоемкости.

На первый взгляд такой выход из положения кажется несколько неубедительным. В самом деле, не ясно, каким образом предотвратить появление в теории по крайней мере еще двух неопределенных параметров, а именно: 1) новой (более низкой) частоты и 2) числа осцилляторов, имеющих эту частоту. Ведь если все атомы одинаковы,





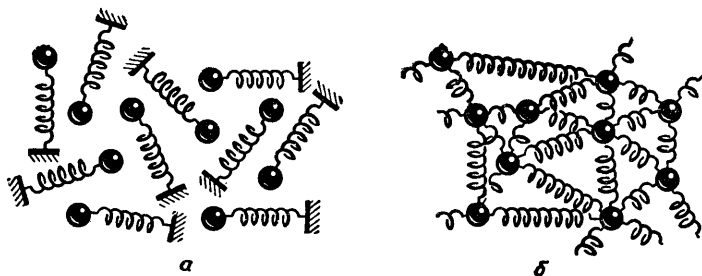
Р и с. 8. Одномерная модель твердого тела.

*a* — независимые атомные осцилляторы; *б* — упруго связанные атомные осцилляторы.

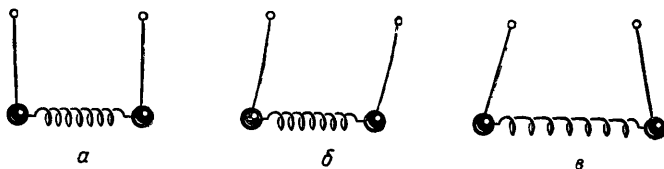
то кажется в высшей степени необоснованным их деление на классы осцилляторов, сильно различающихся по частоте. Тем не менее в 1914 году Питер Дебай нашел способ произвести такое разделение. Предложенный им способ оказался весьма разумным, а лежащая в его основе модель твердого тела представляется более реалистической, чем модель Эйнштейна. Ценно и то, что модель Дебая по-прежнему содержит всего лишь один неопределенный параметр и способна с восхитительной точностью описать поведение теплоемкостей, измеренных в широком интервале температур.

Дебай принял во внимание тот факт, что осцилляторы колеблются не независимо друг от друга. По существу каждый осциллятор все время тесно связан со своими ближайшими соседями-осцилляторами. Даже если твердое тело было неким одномерным объектом, то есть линейной цепочкой атомов (*a* не трехмерным, которым оно в действительности является), следовало бы представлять это себе не в виде модели независимых осцилляторов (рис. 8,*a*), а скорее в виде модели связанных осцилляторов (рис. 8,*б*). В случае двух измерений модель, использованную в гл. II (рис. 9,*a*), следует заменить моделью, изображенной на рис. 9,*б*. Соседние точечные массы (атомы) следует связать «пружинками» (упругими силами) друг с другом, а не с внешними по отношению к твердому телу неподвижными предметами.

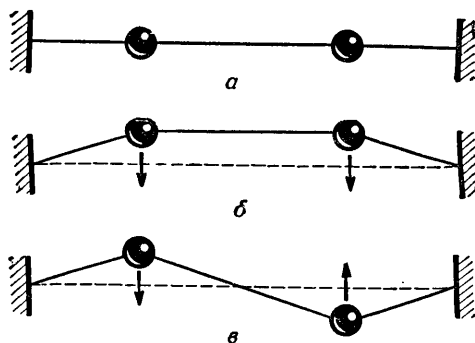
Рассмотрим теперь одно интересное свойство связанных осцилляторов. Представим себе прежде всего, что произойдет, если мы свяжем два в точности одинаковых маятника очень слабой пружиной (рис. 10, *a*). Если мы одновременно отклоним оба маятника в одном направлении — каждый на один и тот же угол от положения равновесия, — а затем отпустим их (рис. 10, *б*), они будут колебаться с



Р и с. 9. Двумерная модель твердого тела.  
*a* — независимые осцилляторы; *б* — упруго связанные осцилляторы (по Дебаю).



Р и с. 10. Колебания двух одинаковых маятников, связанных пружиной.



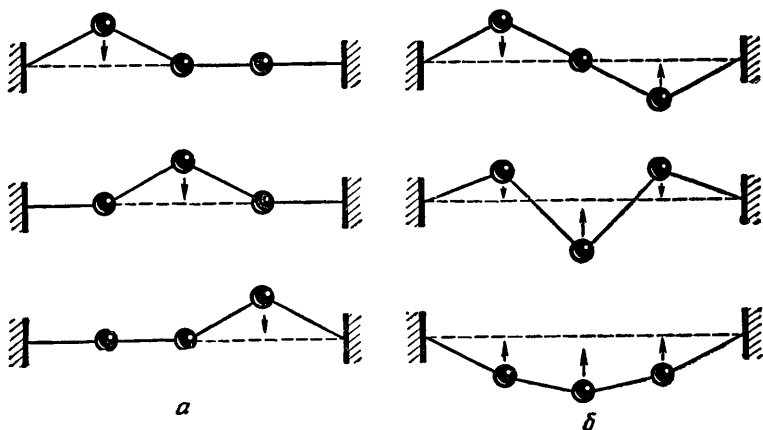
Р и с. 11. Возможные типы колебания одинаковых масс.  
*a* — состояние равновесия; *б* — массы отклоняются вместе в одну сторону;  
*в* — массы отклоняются в противоположные стороны (в этом случае частота колебаний больше, чем в случае *б*).

одинаковой частотой, причем пружинка не будет оказывать на них никакого действия, так как она не деформируется при движении маятников в фазе.

Однако если мы отклоним маятники в противоположных направлениях, а затем снова отпустим их (рис. 10, *в*), пружинка растянется и возникающая при этом упругая сила прибавится к силе, возвращающей маятник в положение равновесия (в данном случае это составляющая силы тяжести). Под действием добавочной силы маятники будут возвращаться к положению равновесия немного быстрее, чем раньше; пройдя положение равновесия, они начнут сжимать пружинку, и снова упругая сила деформации будет складываться с возвращающей силой. Таким образом, при наличии связи (пружинки), которая способствует увеличению возвращающей силы, частота колебания маятников в противофазе выше, чем при отсутствии связи.

Здесь мы встречаемся с примером, когда два одинаковых осциллятора колеблются с двумя частотами; эти частоты совпадают, если осцилляторы не связаны друг с другом, и различны в противном случае. Поведение маятников сходно с поведением двух масс, нанизанных на резиновый жгут с закрепленными концами (рис. 11, *а*). Если отклонить эти массы в одном и том же направлении (рис. 11, *б*), они будут колебаться с некоторой частотой относительно линии, проходящей через их центры в положении равновесия. Если же отклонить массы в противоположных направлениях (рис. 11, *в*), они будут колебаться с более высокой частотой.

Приведенные примеры указывают пока лишь на возможность колебаний связанных осцилляторов с частотами, более высокими (а не более низкими), чем при отсутствии связи. Однако стоит только в последнем примере, который для наших целей удобнее, чем пример с маятниками, перейти к случаю более чем двух масс, как сразу возникают и более низкие частоты. Например, колебания трех масс можно возбудить тремя различными способами (рис. 12). В одном из них (рис. 12, *а*) средняя масса остается в покое, тогда как две другие будут колебаться с той же частотой, что и при отсутствии связи (рис. 12, *б*). Если возбудить колебание вторым способом (рис. 12, *в*), то оно будет иметь более высокую частоту, так как колебания средней массы помогают крайним массам возвращаться к положению равновесия (и наоборот). Наконец, тре-

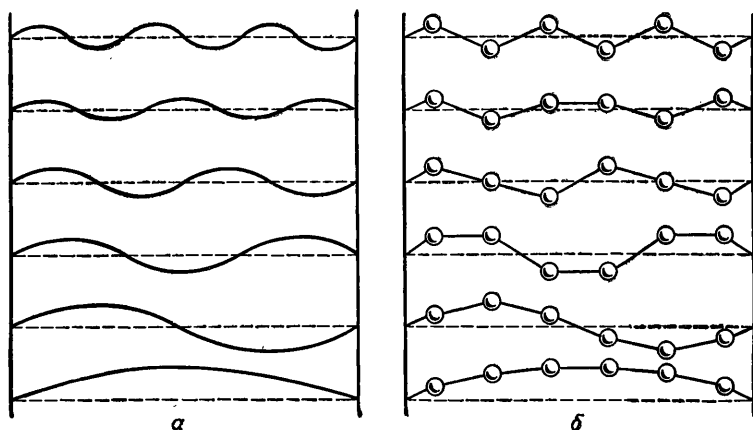


Р и с. 12. Одномерная система трех одинаковых осцилляторов. а — несвязанные осцилляторы (каждый может колебаться независимо от других); б — связанные осцилляторы (показаны три возможных типа колебаний такой системы).

тий способ возбуждения колебаний (рис. 12, б) приводит к значениям частоты, более низким, чем в случае независимых осцилляторов. Дело в том, что в этом случае два участка резинового жгута (слева и справа от любой из трех масс) составляют друг с другом меньший угол, чем при отсутствии связи; следовательно, уменьшается величина возвращающей силы, а вместе с ней и частота колебаний.

### Натянутые струны, упругие колебания и идея Дебая

Заметим, что в случае двух связанных маятников возникали две различные частоты; в случае трех масс на резиновом жгуте таких частот уже три. Аналогично цепочка с очень большим числом масс (подобная одномерной модели твердого тела на рис. 8, б) может колебаться с очень большим набором частот — число различных частот равно числу масс. Некоторые из этих частот расположены выше, а некоторые — ниже, чем частоты колебаний независимых масс. Великий французский математик XVIII века Адриен Лежандр определил различные виды колебаний, которые может совершать натянутая струна (например, струна скрипки). Лежандр представлял себе



Р и с. 13. Возможные типы колебаний (гармоники) натянутой упругой струны и их аналог в системе равномерно распределенных масс.

*а* — первые шесть гармоник упругой струны; *б* — нормальные колебания одномерной цепочки шести одинаковых равномерно распределенных масс.

струну как совокупность бесконечного числа связанных между собой масс, расположенных бесконечно близко друг к другу.

Каждый, кто хоть немного знакомился с устройством музыкальных инструментов, помнит, что натянутая струна может колебаться самым различным образом. Однако среди множества колебаний существуют такие колебания, при которых струна издает чистый тон. Чистый тон наименьшей высоты частот называют *основным*; другие тоны носят название *гармоник*. На рис. 13, *а* изображена форма колеблющейся струны, издающей основной тон и первые пять гармоник.

Высота тона и его частота — по существу одно и то же; чем ниже частота колебаний струны, тем более низкий звук мы воспринимаем на слух. Поднять высоту тона на октаву — значит удвоить его частоту. Основной тон и его первые пять гармоник эквивалентны основной частоте и частотам, превышающим основную в три, четыре и пять раз соответственно.

Рис. 13, *б* поясняет, как можно получить эти хорошо известные результаты для натянутой струны с помощью процедуры Лежандра. Существует поразительное сходст-

во между шестью способами колебаний шести расположенных вдоль цепочки связанных масс и основным тоном и первыми пятью гармониками натянутой струны. Однако у непрерывной струны возможны еще и колебания более высоких частот, тогда как у шести масс имеется лишь строго шесть элементарных видов колебаний. Разумеется, строго говоря, число независимых видов колебаний у струны также должно быть конечно, так как струна состоит из конечного числа атомов — хотя и чрезвычайно большого, но все же конечного!

Под влиянием подобных идей Дебай попытался модифицировать модель Эйнштейна с целью описать более точно поведение теплоемкости. Он мысленно заменил набор идентичных эйнштейновских осцилляторов, не связанных друг с другом, тем же числом связанных осцилляторов. Одному из них он приписал частоту основного колебания всего твердого тела в целом. Остальным осцилляторам он приписал частоты, кратные основной; начав с наименьшей гармоники, он наделил далее каждый осциллятор присущей ему частотой. Дебай оборвал этот процесс на некоторой наивысшей частоте, которая и явилась единственным неопределенным параметром теории.

Гармоники основной частоты трехмерного твердого тела уже не так просты, как в случае одномерной струны. Тем не менее они могут быть приближенно определены, если представить себе твердое тело как лишенный внутренней структуры «кусочек» материи — трехмерный аналог непрерывной струны — и далее использовать результаты теории упругости, упомянутые в гл. I. Теория Дебая являет собой прекрасный пример того, как макроскопический и атомистический подходы взаимно дополняют друг друга при объяснении свойств твердых тел.

Теория, столь убедительно объясняющая теплоемкости большинства твердых тел, дает нам право говорить о ней как о теории *нормального поведения* твердых тел. Если теплоемкость того или иного твердого тела отклоняется от такого нормального поведения, то это отклонение следует изучить и найти его причину. В последующих главах мы встретимся с двумя отклонениями такого рода; одно из них позволит понять поведение электронов, ответственных за прохождение электрического тока через металлы, а другое приоткроет причины замечательных свойств ферромагнетиков.

## ПОРЯДОК

*Здесь оказались тесно связанными волновая теория рентгеновских лучей и атомистическая теория кристаллов — одно из тех поразительных событий, которые сообщают физике ее убедительную силу.*

МАКС ЛАУЭ

---

По крайней мере сто лет назад естествоиспытатели установили, что большинство твердых тел представляет собой *кристаллы*. Так, при изучении минералов это сразу бросается в глаза, а чтобы убедиться в кристаллическом строении металлов, достаточно рассмотреть их образцы под микроскопом. В обоих случаях мы видим в беспорядке перемешанные большие или малые кристаллы, уложенные очень плотно друг к другу.

Кристаллы в твердом теле не всегда имеют те плоские естественные грани, которые ассоциируются у нас со словом «кристалл». Эти кристаллы росли в расплаве минерала или металла при охлаждении его до точки затвердевания; их рост прекращался всякий раз, как только они соприкасались со своими соседями, и таким образом весь расплав в конце концов затвердевал. Но некристаллическое обличье таких «кусков» вещества лишь скрывает их истинную внутреннюю структуру. Применение более тонких средств исследования убедительно показывает, что такие вещества (поликристаллы. — *Ред.*) обладают существенно теми же физическими свойствами, что и правильные кристаллы (монокристаллы. — *Ред.*), выращенные из данного расплава при его медленном охлаждении в отсутствие помех\*.

---

\* Обычно твердое тело, образовавшееся из расплава, оказывается *поликристаллическим* (или *поликристаллом*); кристаллы, из кото-

## Дифракция рентгеновских лучей

В течение многих лет ученые подозревали, что симметрия форм, которые принимает свободно выросший кристалл, обязана упорядоченному расположению атомов, из которых он состоит. Это подозрение подтвердилось в 1912 году в опытах Макса фон Лауэ с кристаллами и рентгеновскими лучами. Рассуждения Лауэ сводились к тому, что если кристалл состоит из упорядоченного набора атомов, а рентгеновские лучи — это электромагнитные волны, подобные свету с очень короткой длиной волны, то последние должны дифрагировать на кристалле в основном так же, как обычный свет дифрагирует на правильной дифракционной решетке. И действительно, Лауэ обнаружил на опыте, что одиночный пучок рентгеновских лучей дифрагирует на кристалле так, что образуется много пучков, направленных под различными, но вполне определенными углами к исходному.

Если слова *дифракция* и *правильная дифракционная решетка* вам незнакомы, вы можете получить представление об идеях Лауэ с помощью простого опыта. Поместите на уровне ваших глаз грампластинку так, чтобы позади нее находился источник света (лампа или освещенное солнцем окно), и наклоните ее настолько, чтобы свет скользил по ней под очень небольшим углом (рис. 14). Глядя на пластинку с противоположной стороны, вы увидите цветные полосы (возможно, разделенные темными полосками).

В этом опыте нанесенные на равном расстоянии друг от друга бороздки грампластинки играют роль грубой дифракционной решетки. Подобно рентгеновским лучам, падающие на пластинку лучи света являются цугами электромагнитных волн. Если бы все эти волны имели одинаковую длину, свет был бы строго одного цвета, соответствующего данной длине волны. Тогда свет, отраженный пластинкой и увиденный вами, расщепился бы на несколько полосок одинакового цвета, разделенных темными промежутками.

---

рого оно состоит, называют *кристаллитами* (или *зернами*). Каждый кристаллит представляет собой монокристалл. Монокристаллы можно извлекать из поликристалла или выращивать специально. В таких случаях можно добиться того, что он будет иметь и «правильную» форму. — *Прим. ред.*



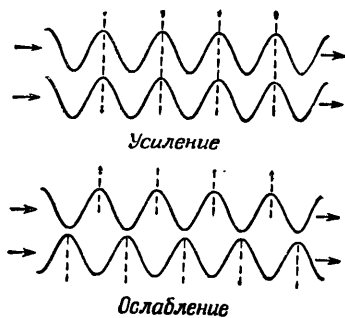


Р и с. 14. Дифракция света на бороздках грампластинки.

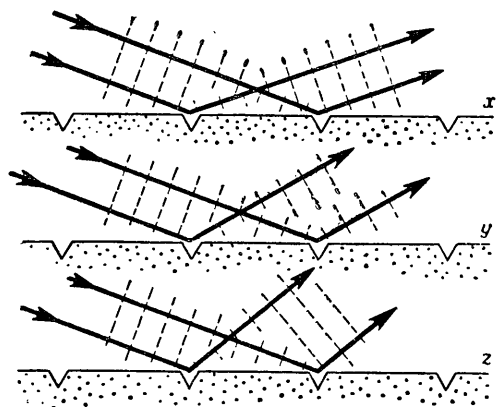
Понять происхождение темных полосок можно, посмотрев на рис. 15. Видно, что две волны одинаковой длины, распространяющиеся в одном направлении с одинаковой скоростью, будут взаимно усиливать друг друга при совпадении их гребней и будут, напротив, ослаблять друг друга, если гребни одной волны совпадут со впадинами другой. На рис. 16 показаны некоторые следствия такого наложения (*интерференции*) для лучей света, рассеянных бороздками грампластинки в опыте, представленном на рис. 14. Интерференция усиливает пучки света в случаях  $x$  и  $z$  и ослабляет пучки в случае  $y$ ; именно это ослабление света воспринимается нами как темная полоска (случай  $y$ ). Если свет содержит много цветов (что как раз характерно для белого света), то, помимо отражения всего пучка под некоторым углом, для каждой длины волны произойдет ослабление или усиление этих волн под несколько различными углами.

Интерференцию, описанную выше и изображенную на рис. 15 и 16, можно надеяться увидеть лишь в том случае, если расстояние между соседними бороздками (или, как их называют, штрихами) дифракционной решетки не слишком сильно отличается от длины световой волны. Если же длина волны, например, в сотни раз короче расстояния, разделяющего штрихи решетки, то такая решетка — прибор, недостаточно тонкий для того, чтобы заставить свет дифрагировать. Лауэ предположил, что межатомные расстояния в твердом теле того же порядка величин, что и длина волн рентгеновских лучей; при этом условии упорядоченные цепочки атомов в кристалле могли бы образовать дифракционную решетку для рентгеновских лучей.

Для того чтобы понять, каким образом упорядоченная атомная структура рассеивает падающий на нее пучок рентгеновских лучей, рассмотрим прежде всего поведение отдельного атома под действием цуга рентгеновских волн



Р и с. 15. Наглядное объяснение усиления и гашения волн (интерференция).

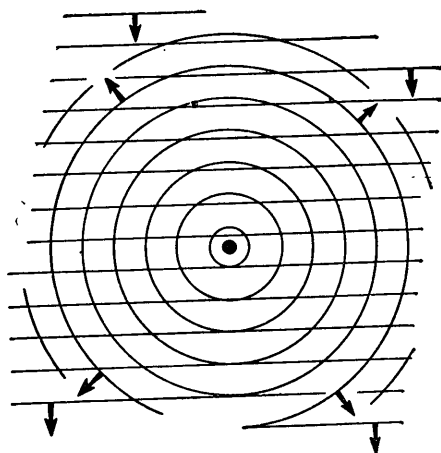


Р и с. 16. Схема отражения света от бороздок грампластишки, иллюстрирующая рис. 14.

(рис. 17). Подобно свету, рентгеновские волны являются волнами электромагнитными, и поэтому, проходя через атом, они действуют на него быстро осциллирующей электрической силой. Если атом в целом электрически нейтрален, то эта сила не может сдвинуть его с места. Но мы знаем, что атом состоит из положительно заряженного ядра и облака отрицательно заряженных электронов вокруг него. Поэтому атом сохраняет электрическую нейтральность только потому, что положительный заряд ядра в точности равен суммарному отрицательному заряду электронов. В каждый момент времени электрические силы, действующие на ядро и электроны, направлены строго в противоположные стороны. Мгновение спустя обе силы меняют свое направление на обратное, и если до того они стремились растолкнуть электроны и ядро, то теперь стремятся вновь сблизить их.

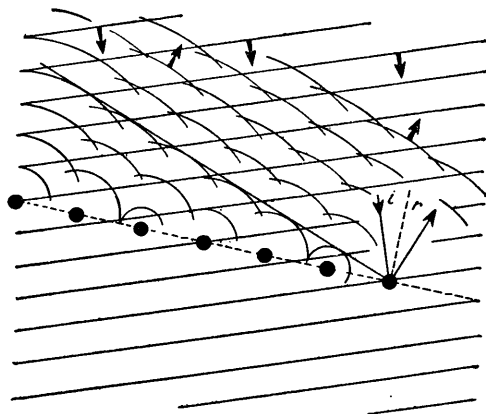
Таким образом, пучок рентгеновских лучей создает в атоме переменный ток: атом становится электрическим осциллятором. Подобно крошечной радиоантенне, атом излучает электромагнитную волну практически синхронно с первичной волной, возбуждившей атом. Эта вторичная волна распространяется во всех направлениях в виде цуга со сферическим фронтом. На рис. 18 видно, как «складываются» сферические волны в случае большого числа атомов, расположенных вдоль одной прямой на равном расстоянии друг от друга: при этом фронт рассеянных волн становится плоским. В действительности, конечно, как и в случае дифракционной решетки, здесь образуется *много* рассеянных лучей, но луч, показанный на рис. 5, имеет особое значение: это единственный луч, который «уцелееет», если много атомных цепочек объединится в кристалл. Направление этого единственного рассеянного луча подчиняется закону зеркального отражения: угол  $r$  между отраженным лучом и атомной цепочкой такой же, как и угол  $i$  между цепочкой и падающим лучом.

Когда соединяются вместе много атомных цепочек, составляющих кристалл, анализ усложняется. Однако Лауэ удалось подобным образом проанализировать свои опыты и подтвердить как электромагнитную природу рентгеновских лучей, так и повторяющееся упорядоченное расположение атомов в твердом теле.



Р и с 17 Рассеяние падающего на атом пучка рентгеновских лучей.

Направление первичного пучка показано вертикальными стрелками (сверху вниз в плоскости рисунка); вторичные (рассеянные) лучи показаны стрелками, направленными из центра (атома). Сплошные линии — волновые фронты.



Р и с. 18. Сложение вторичных (испущенных атомами) рентгеновских лучей.

Направление падающих волн — сверху вниз (чуть слева). Рассеянные от каждого атома волны — сферические (как на рис. 17). Основной отраженный пучок отвечает зеркальному отражению от атомной плоскости, показанной пунктиром (угол  $i = r$ ). Сплошные линии — фронты вторичных волн.

## Определение расположения атомов

Следуя открытию Лауэ, Лоуренс Брэгг нашел удобный способ описания дифракции рентгеновских лучей, резко упростивший задачу об интерпретации углов между рассеянными лучами. Вместе со своим отцом, Уильямом Брэггом, он нашел закон дифракции рентгеновских лучей в кристаллах (*формула Брэгга*), применение которого позволяет без труда определить расположение атомов во многих кристаллах; с тех пор дифракция рентгеновских лучей стала основным инструментом современной кристаллографии\*. Другие ученые еще более усовершенствовали этот метод и определили пространственное расположение атомов в огромном количестве твердых тел.

Для того чтобы уловить существо формулы Брэгга и понять явление дифракции рентгеновских лучей на кристалле, будем считать, что набор одинаковых атомных плоскостей, следующих друг за другом на одинаковом расстоянии (рис. 19, а), образует ряд неполностью отражающих зеркал. На рис. 19, б изображены падающий пучок рентгеновских лучей и один из рассеянных пучков.

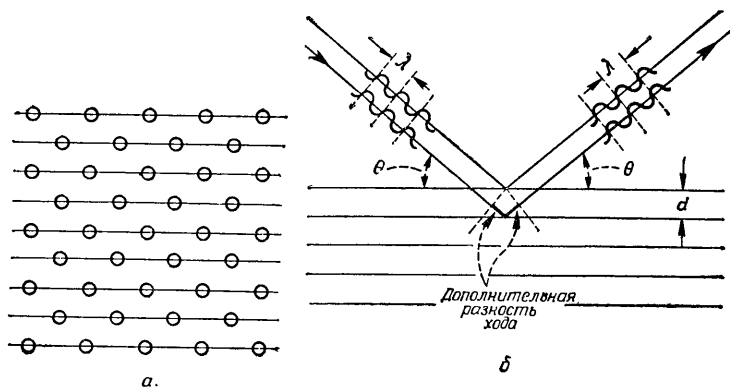
Если все волны в пучке имеют одну и ту же длину, можно обратиться к рассуждению, которое иллюстрируется на рис. 16. Часть пучка, отраженная верхней плоскостью (рис. 19, б), будет усиливаться другими частями пучка (то есть отраженными от других плоскостей) только в том случае, если этим частям придется пройти добавочный путь, составляющий в точности целое кратное от длины волны рентгеновских лучей. Иначе говоря, только в этом случае будет наблюдаться яркий дифракционный пучок. Это условие можно сформулировать в виде математического соотношения между длиной рентгеновской волны  $\lambda$ , расстоянием между атомными плоскостями  $d$  и углом  $\theta$ , под которым пучок падает на эти плоскости. Это соотношение (формула Брэгга) имеет следующий вид

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (n — \text{целое число})$$

для любого интенсивного дифрагированного пучка.

---

\* Следует отметить, что эта замечательная формула была независимо от Брэггов получена в 1913 году русским кристаллографом Г. В. Вульфом, поэтому в научной литературе ее часто называют формулой Вульфа — Брэгга. — *Прим. ред.*

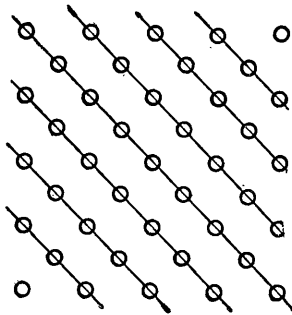


Р и с. 19. Интерференция рентгеновских лучей, отражающихся от атомных плоскостей.

*а* — равноудаленные атомные плоскости в кристалле; *б* — схема интерференции, поясняющая явление усиления интенсивности пучка рентгеновских лучей при падении под углом  $\theta$  (и зеркальном отражении);  $d$  — расстоянию между атомными плоскостями. Пунктирные стрелки показывают отрезки составляющие разность хода соседних лучей.

Один и тот же кристалл можно представить себе составленным разными способами из параллельных атомных плоскостей; эти плоскости могут проходить под разными углами и на различных расстояниях, например так, как показано на рис. 20. Упорядочение в расположении атомов можно установить, если с помощью формулы Брэгга определить семейства атомных плоскостей, дающих интенсивные дифрагированные пучки. Для этого требуется известное остроумие — примерно того же типа, что и при решении кроссвордов.

Описанный выше способ определения атомных плоскостей показал, что почти все вещества, которые мы называем твердыми, обнаруживают периодическое повторение в расположении своих атомов. Такое упорядочение всегда можно описать, многократно повторяя в пространстве одну и ту же структуру, состоящую из малого числа атомов. На рис. 21, *а* представлена воображаемая двумерная модель кристаллической структуры, состоящая из двух сортов атомов — черных и белых (разумеется, атомы в этой модели тоже двумерные). В этом примере весь кристалл можно составить, подгоняя друг к другу идентичные шестиугольные блоки. Если с помощью последователь-



Р и с. 20. Иной по сравнению с рис. 19, а выбор атомной плоскости в кристалле (возможны другие способы выбора).

ного повторения одного блока можно построить целиком весь кристалл, то такой блок называется *элементарной ячейкой*

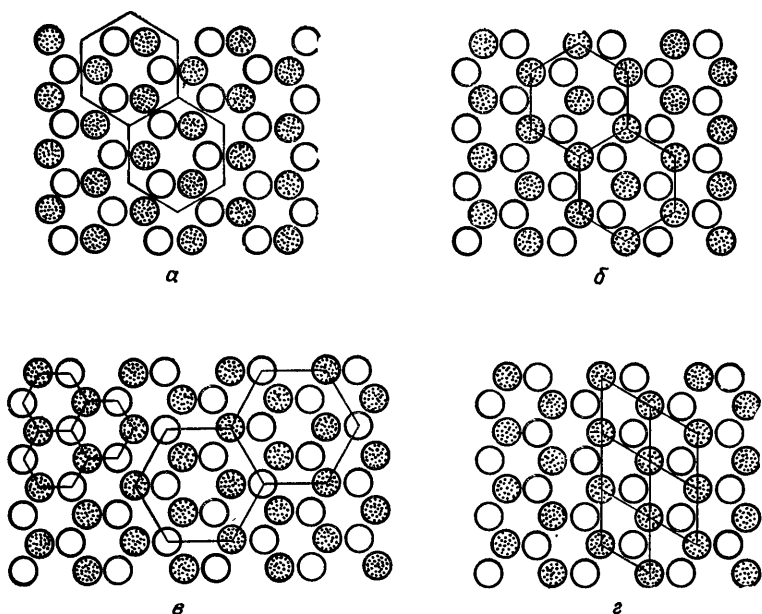
для данной кристаллической структуры.

Ввиду того что элементарная ячейка содержит исчерпывающую информацию о расположении атомов, ее часто используют для обозначения и самой кристаллической структуры. Вам придется встречать выражение «элементарная ячейка такой-то структуры», которое вызовет у вас соблазн заключить, что существует лишь одна элементарная ячейка, описывающая данную структуру. На самом деле любую кристаллическую структуру можно описать бесконечным числом элементарных ячеек различных типов.

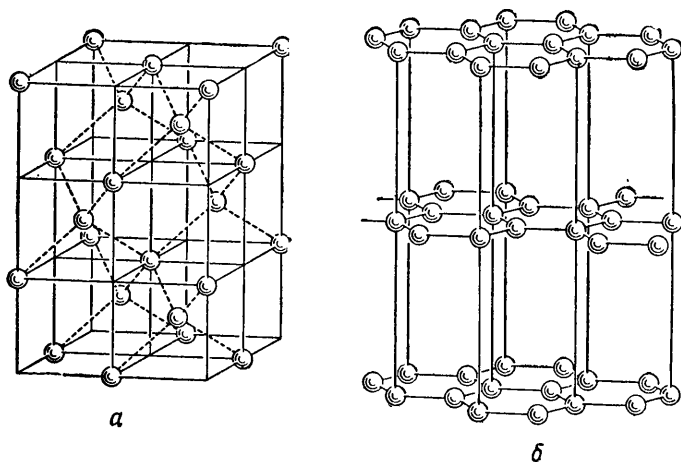
Один из способов изменить выбор элементарной ячейки состоит в том, чтобы повернуть ее (рис. 21, б); другой способ состоит в изменении ее размеров (рис. 21, в), а третий — в изменении формы (рис. 21, г). Единственным требованием к элементарной ячейке является правильное воспроизведение ею структуры: ячейка должна быть устроена так, чтобы ее копиями, расположенными вплотную друг к другу, можно было заполнить все пространство. Элементарная ячейка дает лишь одну из бесчисленных возможностей выбора, удовлетворяющих этому требованию, но эта возможность наиболее простая.

### Разнообразие типов упорядоченных расположений

Отличительной особенностью твердого тела является многократное повторение правильного упорядочения атомов. Физические термины *твердость* и *кристалличность* — почти синонимы, и как раз упорядоченность определяет многие наиболее известные свойства твердого тела.

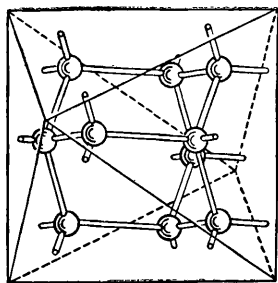


Р и с. 21. Двумерная модель некоторого кристалла из атомов двух видов (светлые и темные кружки). Схемы *a—г* иллюстрируют различные возможности выбора элементарной ячейки в таком кристалле.



Р и с. 22. Расположение атомов углерода в алмазе (*a*) и графите (*б*).



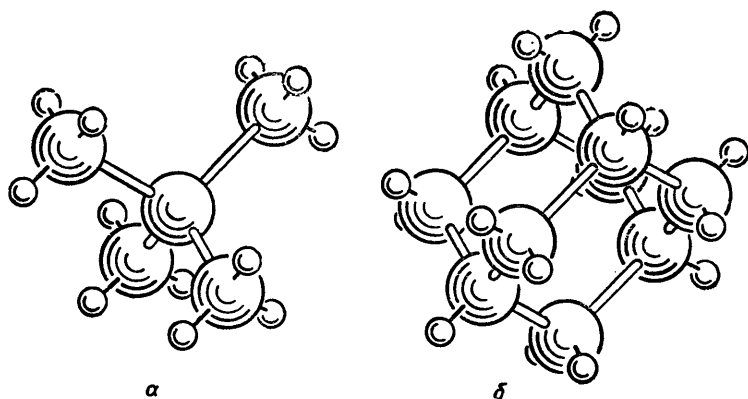


Р и с. 23. Октаэдрическая огранка алмаза. Внутри показаны расположение атомов и направления связей (часть элементарной ячейки).

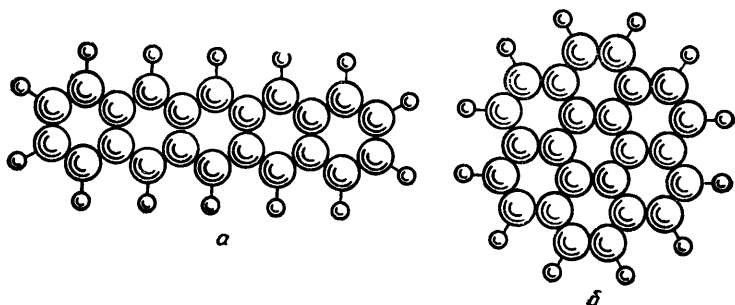
Например, огромное разнообразие упорядоченных расположений атомов в твердых телах (кристаллических структур) резко контрастирует с тем большим сходством, которое мы находим среди неупорядоченных газов. Идеальный беспорядок — это нечто вполне определенное, тогда как идеальный порядок может реализоваться многими способами. Газы отличаются друг от друга лишь химическим составом своих молекул. Твердые тела могут различаться не только своими молекулярными компонентами, но и способами их упорядочения.

Оказывается, что тип упорядочения молекул в твердом теле может влиять на его физические свойства сильнее, чем химическая природа этих молекул. Это становится особенно ясно при изучении тех случаев, когда одно и то же вещество может кристаллизоваться двумя типами атомного упорядочения. Наиболее яркий пример такого рода дает углерод, существующий в двух кристаллических структурах — графита и алмаза (рис. 22). Атомы одного и того же элемента — углерода — могут образовывать или твердое прозрачное (хорошо пропускающее свет), или мягкое черное (сильно поглощающее свет) тело.

В структуре алмаза каждый атом углерода тесно связан с четырьмя другими атомами, так что связи неизменно направлены к четырем углам правильного тетраэдра. Наглядно можно представить себе, что эти связи образуют трехмерную сетку, сообщающую алмазу его необычайную твердость. Однако плоскости, перпендикулярные этим связям (рис. 23), пересекаются меньшим числом связей, чем другие плоскости в этой структуре. Поэтому ювелир может расколоть алмаз на октаэдры, точно ударяя по резу, установленному вдоль одной из таких плоскостей.



Р и с. 24 Модели молекул неопентана (а) и алмазита (б).



Р и с. 25. Модели молекул пентацена (а) и корона (б).

В графите атомы углерода тесно связаны друг с другом в плоских слоях, образуя гексагональные (шестиугольные) блоки; в направлении, перпендикулярном этим слоям, атомы удерживаются гораздо более слабыми связями. Графит легко раскалывается между слоями, и отчасти именно поэтому он может применяться в качестве смазочного вещества

Существует интересная аналогия между двумя кристаллическими модификациями углерода и двумя классами химических соединений, содержащих углерод в качестве важного компонента. Четыре тетраэдрические связи, характерные для каждого атома углерода в алмазе, подобны связям, которые образуют атомы углерода в молекулах

так называемых *алифатических* органических соединений. На рис. 24 показаны молекулы типичных углеводов; каждая из них подобна крохотному участку алмазной структуры, но заканчивается атомами водорода.

С другой стороны, в молекулах так называемого *ароматического* класса углеводов атомы углерода связаны друг с другом в плоские гексагональные кольца (рис. 25). Здесь уже каждая молекула аналогична небольшому участку одного из плоских слоев в структуре графита и каждый такой слой вновь заканчивается водородными атомами. Итак, алмаз можно рассматривать как одну гигантскую алифатическую молекулу, а кристалл графита — как стопу гигантских ароматических молекул

### Частичный (неполный) порядок

Сравнение твердого углерода с органическими молекулами заставляет по-новому взглянуть на разнообразие типов кристаллического упорядочения. Мы находим здесь прямую аналогию с разнообразием молекулярных структур, отличающих одни вещества от других. В твердых телах это разнообразие выражено наиболее ярко за счет многократного повторения типа порядка. Газ, состоящий из молекул метана, разумеется, отличается от газа, состоящего из молекул бензола, но это различие вовсе не столь резкое, как между алмазом и графитом.

Состояния полного беспорядка и идеального порядка имеют одно важное общее свойство, способствующее успеху физических теорий газов и твердых тел, которое состоит в том, что оба эти состояния можно точно описать. Жидкости занимают промежуточное положение между газами и твердыми телами и не обладают таким свойством. Поэтому построить удовлетворительную физическую теорию жидкостей оказалось гораздо труднее, чем сделать это для газов или твердых тел.

Жидкости напоминают твердые тела тем, что их молекулы плотно упакованы, и в то же время они схожи с газами, так как молекулы жидкости уложены в беспорядке и могут перемещаться относительно друг друга, сталкиваясь в непрерывном тепловом движении. Изучение дифракции рентгеновских лучей в жидкости часто показывает, что молекулы жидкости на некоторое время образуют отдельные небольшие участки упорядочения (так на-

зываемые области ближнего порядка. — *Ред.*), которые затем вновь разупорядочиваются.

В стекле эти области упорядочения как бы «замораживаются». Стекло состоит из смеси упорядоченно и неупорядоченно расположенных молекул, причем все эти молекулы «привязаны» к своим местам и способны лишь колебаться, но лишены возможности переходить с места на место (то есть течь). Таким образом, стекло подобно твердому телу по своей твердости, и в то же время оно сходно с жидкостью своей относительной неупорядоченностью\*.

Состояние ближнего упорядочения (мимолетно возникающее и исчезающее в жидкости, но «замороженное» в стекле) дает нам лишь один из примеров широкого распространения кристаллического состояния в природе. Естественные и искусственные волокна и белковые структуры животных обнаруживают повторяющееся атомное упорядочение; удалось даже кристаллизовать некоторые вирусы. Методы кристаллографии оказались полезными, в частности, в биофизических исследованиях проблем жизни и передачи наследственности\*\*.

## Дефекты

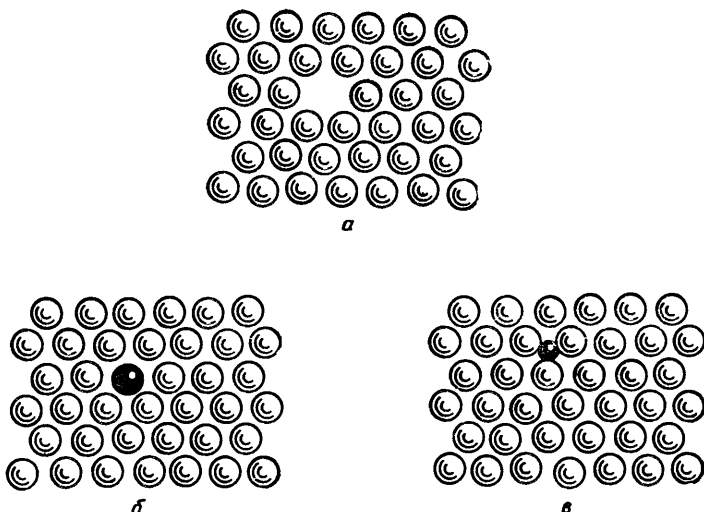
Если рассматривать стекло как особую разновидность жидкости (такую жидкость принято называть «переохлажденной»), то ее отличительной особенностью является наличие областей постоянного порядка. В то же время подход к стеклу как к твердому телу подчеркивает относительно большую неупорядоченность стекла; отсюда, естественно, возникает вопрос о том, не существует ли и других видов дефектов, нарушающих упорядочение в твердых телах.

Оказывается, что твердые тела подвержены действию многочисленных видов дефектов, и «стеклообразный» беспорядок — лишь один из возможных. Наиболее заметные дефекты в любом кристаллическом твердом теле

---

\* Вещества, подобные стеклу, образуют класс так называемых аморфных веществ; строго говоря, они представляют собой жидкости, и молекулы в таких телах все же могут «течь», но, чтобы заметить этот эффект, понадобилось бы время порядка сотен тысяч лет. — *Прим. ред.*

\*\* Достаточно вспомнить рентгеноструктурный анализ молекулы гемоглобина и экспериментальное обнаружение двойной спирали ДНК. — *Прим. ред.*



Р и с. 26. Типы дефектов в двумерной модели кристалла.  
 а — вакансии; б — примесный атом (черный кружок) замещает один из атомов матрицы; в — примесный атом внедряется между атомами матрицы.

(если только оно не является монокристаллом) — это *границы зерен*, то есть границы между небольшими кристаллами (кристаллитами), которые перемешаны в реальном твердом теле. Но и эти кристаллиты (зерна) обычно содержат в себе более тонкие дефекты.

Среди расположенных в порядке атомных узлов кристалла то здесь, то там попадаются узлы, не занятые соответствующим атомом; такие узлы называют вакантными узлами или просто *вакансиями* (рис. 26, а). Иногда узел может оказаться занятым атомом другого сорта, который называется в этом случае *примесью замещения* (рис. 26, б); бывает и так, что в упорядоченной структуре остается достаточно свободного места, чтобы между ее атомами могли поместиться атомы меньшего размера — так называемые *примеси внедрения* (рис. 26, в).

Особую роль играют примеси замещения. Кристаллизация — это процесс, с помощью которого можно очистить от примесей почти любое вещество. При этом молекулы вещества обычно образуют упорядоченную структуру, характерную для данного вещества. Два вещества из моле-

кул двух разных типов, как правило, образуют кристаллы различной формы, так как молекулы данного типа не могут произвольно соединяться друг с другом, а с «посторонними» молекулами не соединяются вообще. Поэтому, когда данное вещество кристаллизуется из раствора, примеси останутся в растворе, так что их присутствие можно вообще не учитывать.

Но если два вещества состоят из молекул, весьма сходных друг с другом по химическим свойствам и геометрической форме, то кристаллы этих веществ могут обнаруживать одинаковый тип упорядочения. Такие молекулы могут соединяться друг с другом, образуя кристаллическое вещество с единым типом упорядочения, но с хаотическим распределением молекул разных сортов по узлам решетки. Очевидно, очистить одно из таких веществ от примеси другого с помощью процесса кристаллизации по существу невозможно.

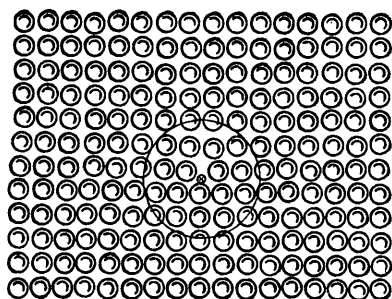
Наиболее часто примеры такого сходства, или *изоморфизма*, кристаллов встречаются в тех случаях, когда молекулы сложных веществ отличаются лишь одним атомным компонентом. Если этот компонент выбирается из числа элементов той же группы периодической системы элементов (см. гл. VI), то построенные таким образом молекулы часто образуют изоморфные кристаллы; каждое из веществ в таком кристалле может считаться «примесью» по отношению к другому. Например, кристаллы минерала корунда состоят из молекул окиси алюминия ( $Al_2O_3$ ). Если в твердом растворе присутствует небольшое количество окиси хрома ( $Cr_2O_3$ ), кристаллы приобретают красный цвет и переходят в разряд драгоценных камней — рубинов\*.

### Дислокации

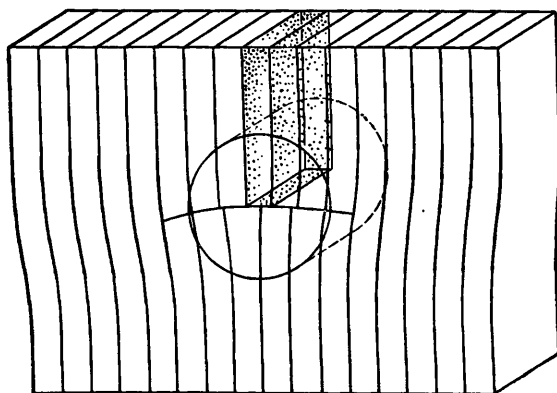
В последние годы большое внимание привлек один любопытный тип дефектов, называемый *дислокациями*. Дислокации — это нарушения правильного атомного порядка в кристалле вдоль некоторых линий, проходящих

---

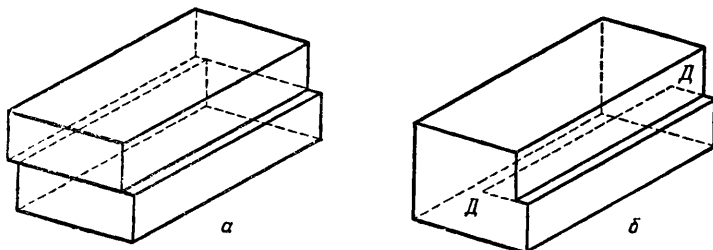
\* Рубины из категории драгоценных камней перешли в основном в категорию технических материалов (сначала и поныне в часовой промышленности и в приборостроении, а в последние годы стали лазерными материалами). Для технических целей обычно применяются искусственные (выращенные) рубины. — *Прим. ред.*



Р и с. 27. Краевая дислокация в кристалле (двумерная схема — показана одна из атомных плоскостей).



Р и с. 28. Краевая дислокация как граница дополнительной «вставленной» атомной плоскости.



Р и с. 29 Дислокация, вызванная деформацией сдвига одной части кристалла относительно другой.

*a* — мысленная операция «чистого» сдвига на одно межатомное расстояние; *б* — то, что происходит на самом деле: образование дислокации; Д — Д — линия дислокации.

через кристалл\*. Проще всего понять, что такое дислокация, если рассечь кристалл плоскостью, перпендикулярной линии такого дефекта (рис. 27).

Возникновение такого дефекта можно представить следующим образом. Прорежем мысленно такую операцию: разрежем кристалл до середины, вставим в него одну дополнительную атомную полуплоскость и затем вновь «соединим ряды», то есть восстановим прежние границы кристалла (рис. 28). После такой операции в расположении атомов вблизи большей части дополнительной плоскости ничто не изменится. Нарушение структуры произойдет фактически лишь возле линии окончания дополнительной полуплоскости.

Нетрудно представить себе и реальные физические явления, в которых проявляется присутствие дислокации. Предположим, что мы производим горизонтальный сдвиг верхней половины кристалла; если приложить достаточное усилие, можно сдвинуть ее относительно нижней половины на величину одного межатомного расстояния (рис. 29, а). Однако в действительности сместить верхнюю половину кристалла целиком не удастся; в этом случае линия  $D-D$  на рис. 29, б, служащая границей плоскости, вдоль которой произошел сдвиг, как раз и является дислокацией.

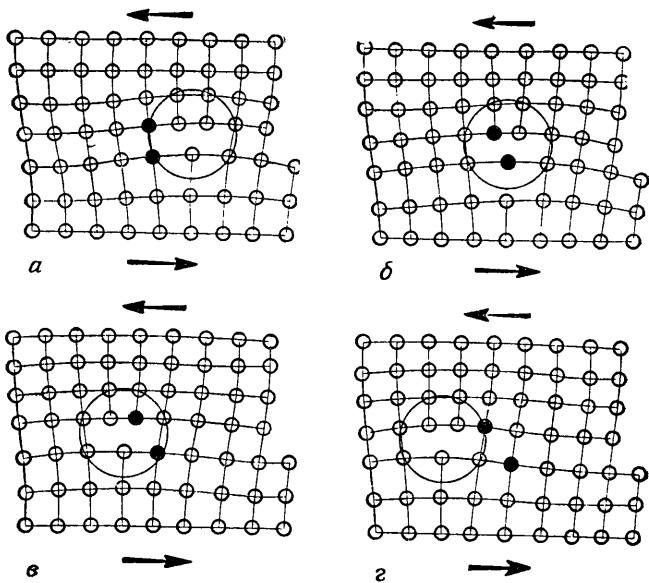
Продолжая это рассуждение дальше, легко понять, почему дислокации приобретают особую важность при пластическом течении металлов. К счастью для металлургии, куски металла можно прокатывать, а также придавать им различную форму путем гибки иликовки. Получающиеся при этом изделия сохраняют свою форму и после того, как исчезли сформировавшие их силы. Собственно процесс формирования изделий из металла состоит в том, что приложенные силы заставляют отдельные кристаллы скользить вдоль этих атомных плоскостей, которые легче всего поддаются относительному смещению.

Но легче всего — вовсе не значит очень легко. Силы, сопротивляющиеся деформации даже в легчайших направлениях, достаточно велики (очевидно, с тем же явлением мы сталкиваемся и при попытке расколоть алмаз). Расчеты показывают, что при попытке сдвинуть одновременно

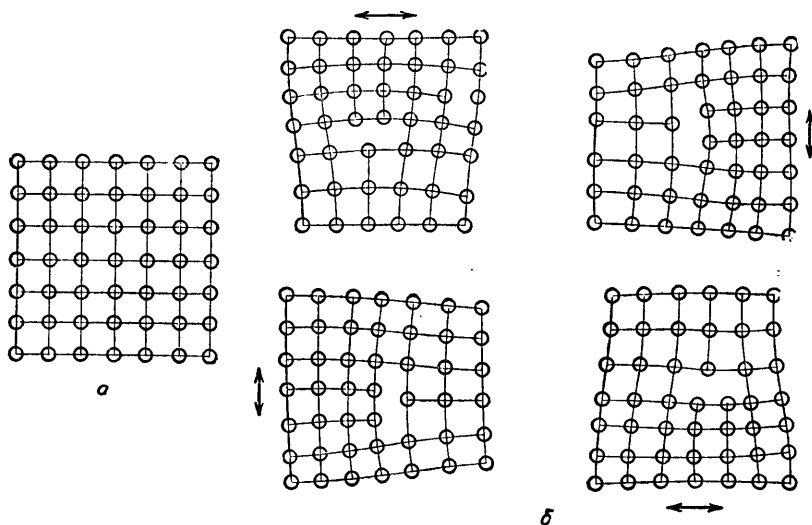
---

\* Поэтому дислокации называют линейными дефектами в отличие от точечных дефектов — вакансий и примесей. — *Прим. ред.*





Р и с. 30. Последовательные стадии (а—г) перемещения дислокации (справа налево) при сдвиге. Схема поясняет рисунок 16, а. Линия дислокации (внутри круга) перпендикулярна плоскости рисунка (показана одна из атомных плоскостей). Дислокация способствует сдвиговой деформации.



Р и с. 31. Расположение атомов в атомной плоскости. а — идеальный кристалл б — плоскости легкого сдвига (перпендикулярные рисунку; показаны стрелками).

целую атомную плоскость в металле возникали бы очень большие силы сопротивления, требующие прилагать извне огромные силы — в тысячи раз большие, чем те, которые необходимы в действительности.

Именно дислокации, которых всегда много в кристалле, сообщают металлу пластичность: дислокации делают возможным хотя и не одновременное, но постепенное взаимное скольжение двух атомных плоскостей. Деформирующие силы «прогоняют» линию дислокации сквозь кристалл, двигая поочередно каждый ряд атомов.

На рис. 30 показаны четыре последовательные стадии движения краевой дислокации. Под действием касательных, или сдвиговых, сил (показанных стрелками) область нарушения порядка передвигается влево. Два атома, изображенные в виде черных кружков, находятся с двух противоположных сторон плоскости скольжения; при движении дислокации мимо этих атомов расстояние между ними увеличивается на величину одного межатомного расстояния. Таким образом, в каждый данный момент скользит не целая атомная плоскость, а всего лишь один ряд атомов; однако в конечном счете произойдет сдвиг кристалла в целом вдоль всей плоскости скольжения на одно межатомное расстояние.

Если в кристалле имеется целое «семейство» плоскостей легкого скольжения, вдоль которых дислокации могут двигаться без труда, то это значит, что в кристалле может существовать и набор таких семейств. Например, на рис. 31, б показано два таких семейства (схемы по диагонали), причем эти семейства атомных плоскостей неотличимы — они симметричны по отношению к структуре кристалла. Поэтому если одно из семейств обеспечивает легкое скольжение, то это же справедливо и для другого семейства. -

Здесь мы встречаемся как раз с примером того, как симметрия кристаллической структуры может отражаться в физических свойствах кристалла. Повторяемость в расположении атомов, как правило, сообщает кристаллу ту или иную симметрию. Некоторые из многочисленных физических следствий этого факта мы разберем в гл. V

## СИММЕТРИЯ

*Наиболее поразительным примером симметрии в неорганическом мире являются кристаллы*

ГЕРМАН ВЕЙЛЬ

---

Интуитивное, но несколько неопределенное представление о симметрии существует почти у каждого человека. Оно помогает постичь многие стороны окружающего мира и по мере своего уточнения становится все более полезным. Наибольшей точности в определении понятия симметрии добились ученые-кристаллографы. Развитые ими применительно к кристаллам методы могут быть полезны и для описания других объектов, для которых понятие симметрии играет немаловажную роль. В этой главе мы покажем, в частности, что свойства симметрии могут оказаться решающими при практическом использовании твердых тел.

По отношению к кристаллической симметрии (так же как и в других областях физики твердого тела) различают два подхода — макроскопический и атомистический; между ними существует интересное различие. С макроскопической точки зрения симметрия кристалла — это симметрия его наблюдаемых свойств, с атомистической — это симметрия в расположении его атомов. А так как все наблюдаемые свойства кристалла в конечном счете определяются свойствами его атомов, оба подхода должны давать согласованные результаты.

Симметрия наблюдаемого физического свойства — во все не такая таинственная вещь, как это могло бы по-

казаться на первый взгляд. Наиболее простой пример такой симметрии — это различие между прочностью дерева и стали. Кусок дерева значительно труднее деформировать, прилагая усилие вдоль, а не поперек волокон, тогда как прочность куска стали обычно практически одинакова в любом направлении\*.

Помещенный в предыдущей главе рис. 31 иллюстрирует простой пример связи между симметрией в расположении атомов и свойством легкого скольжения: именно в силу симметрии дополнительные атомные полуплоскости можно вставить четырьмя способами (с поворотом на  $90^\circ$ ) так, что число различных плоскостей легкого скольжения удваивается.

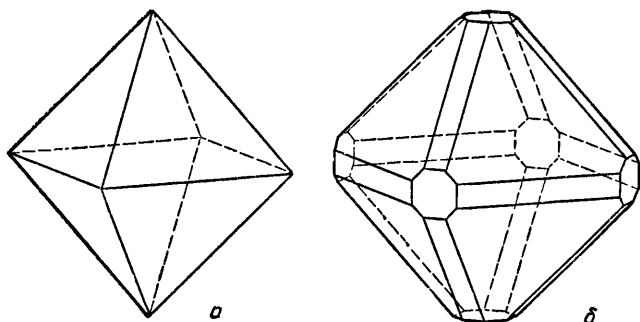
Наиболее «заметное» свойство любого кристалла — это его форма. Если рост кристалла не встречает препятствий, то его форма характеризует и вещество кристалла, и тип упорядочения молекул этого вещества. Поэтому все свободно растущие кристаллы одного и того же вещества при одинаковых условиях должны иметь одинаковую форму; следовательно, эта форма может рассказать нам кое-что и о свойствах самого вещества твердого тела. Еще задолго до того, как было обнаружено упорядочение атомов в твердых телах с помощью рентгеновской дифракции, кристаллографы изучали формы этих твердых тел — и в частности их симметрию — с целью получить какую-либо информацию об их свойствах.

## Многогранники

Свободно выращенный кристалл почти всегда принимает форму многогранника (полиэдра): он ограничен конечным числом плоских граней, пересекающихся вдоль прямых ребер (в свою очередь ребра пересекаются в точках — вершинах). Например, кристаллы минерала флюорита часто имеют форму правильного октаэдра — восьмигранника (рис. 32, а). Кристаллы квасцов, выращенные из водного раствора, также имеют форму октаэдра, ребра и вершины которого срезаны другими гранями (рис. 32, б). Разумеется, в обоих случаях вы назовете эти многогранники симметричными.

---

\* Зависимость физических свойств (механических, электрических, оптических и др.) от направления в кристалле называется *анизотропией*. — *Прим. ред.*

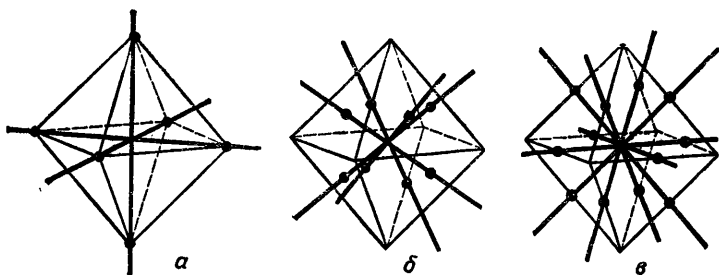


Р и с. 32. Кристаллы флюорита (а) и квасцов (б).

Поразмыслив над тем, что это значит, вы придете к выводу, что назвали их симметричными потому, что с различных направлений они выглядят одинаково. Заметить это, то есть найти все эти направления, можно двумя способами. Можно установить кристалл на подставку и двигаться вокруг него, но можно сидеть спокойно, поворачивая многогранник перед собой. Конечно, в обоих случаях мы получим одинаковый результат, но для точного описания симметрии удобнее поворачивать кристалл.

Правильный октаэдр (рис. 32, а) после поворота на  $90^\circ$  вокруг вертикальной оси, проходящей через противоположные вершины, выглядит точно так же, как и до поворота; невозможно даже установить, производились ли с ним какие-либо манипуляции. Вы можете продолжать поворачивать октаэдр вокруг той же оси, и положения, занимаемые после каждого поворота на  $90$  градусов, нельзя будет отличить одно от другого. Таких положений (включая начальное) в процессе одного полного оборота можно насчитать четыре, поэтому вертикальная ось, вокруг которой совершается этот поворот, называется *осью симметрии четвертого порядка*. Правильный октаэдр имеет шесть одинаковых вершин и, следовательно, три оси симметрии четвертого порядка (рис. 33, а).

Аналогичным образом в октаэдре можно найти четыре оси симметрии третьего порядка: каждая из них проходит через центры пары противоположных граней (рис. 33, б). Кроме того, через центры каждой из шести пар противоположных ребер проходит ось симметрии второго порядка. Сказанное означает, что положения окта-



Р и с. 33. Оси симметрии правильного октаэдра.  
 а — три оси симметрии четвертого порядка; б — четыре оси симметрии третьего порядка; в — шесть осей симметрии второго порядка.

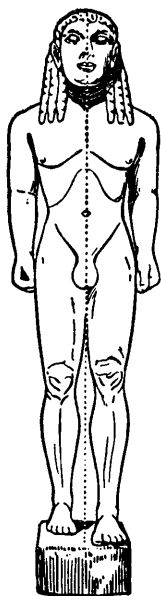
эдра через пол-оборота вокруг любой из шести осей на рис. 33, в (или через треть оборота вокруг одной из четырех осей на рис. 33, б) ничем не отличаются друг от друга.

Отсюда и начинается точное описание симметрии любого предмета. Сначала определите действия, которые можно произвести над этим предметом, всякий раз точно приводя его в исходное положение. Каждое такое действие, например вращение вокруг прямой, проходящей через противоположные вершины октаэдра, с интервалами в  $90^\circ$  называется *операцией симметрии* для данного предмета. Сама же прямая, вокруг которой происходит вращение (то есть ось вращения с указанием кратности поворота), называется *элементом симметрии* данного предмета. Полный набор операций симметрии (или элементов симметрии) исчерпывающим образом определяет симметрию самого предмета\*.

### Невыполнимые операции

Найти все оси симметрии — значит сделать лишь половину дела. Для полного определения симметрии следует изучить еще некоторые операции, коренным образом отличающиеся от операций вращения. Эти операции в отличие от операций вращения физически невыполнимы; их можно произвести лишь мысленно.

\* Вращение, разумеется, не исчерпывает всех операций (элементов) симметрии; о других элементах речь пойдет ниже. — *Прим. ред.*



Р и с. 34. Плоскость зеркальной симметрии (статуя, найденная при раскопках греческого города Дельфы).

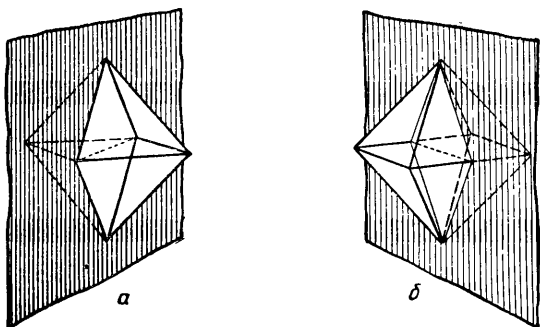
Наиболее важной операцией такого рода является отражение. Вообразите себе плоскость, проходящую через предмет и рассекающую его надвое, причем с обеих сторон плоскости предмет может отражаться, как в зеркале. Если каждая из двух частей предмета выглядит так же, как зеркальное отражение второй части, то можно сказать, что предмет не меняется при его зеркальном отражении в выбранной плоскости. Такая *плоскость зеркальной симметрии* — единственный элемент симметрии у многих живых организмов (рис. 34)\*.

Наряду с осями вращательной симметрии октаэдр обладает девятью плоскостями зеркальной симметрии; три из них такого типа, как плоскость, показанная на рис. 35, а (она проходит через четыре из двенадцати ребер), а шесть остальных аналогичны плоскости на рис. 35, б (каждая из них проходит через две противоположные вершины и центры двух противолежащих ребер)

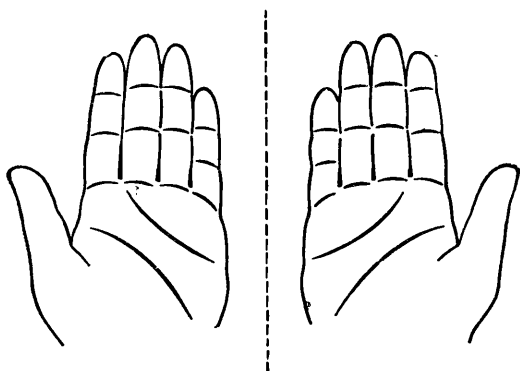
Получив наглядное представление об операции отражения в плоскости с помощью двустороннего зеркала, вы без труда поймете и более точное определение этой операции. При отражении каждая точка предмета «перемещается» перпендикулярно плоскости отражения, проходит сквозь нее и перемещается на равное расстояние по другую сторону плоскости. Рис. 36 показывает, что отражение переводит правую руку в левую и наоборот, так что смысл выражения «*невыполнимая операция*» становится особенно ясным.

Для многих предметов существует и другая невыполнимая операция симметрии, тесно связанная с отражением;

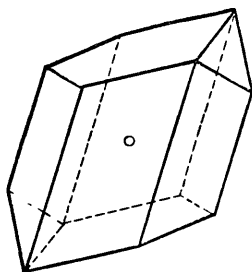
\* Следует подчеркнуть, что это утверждение справедливо для статуи, но неверно для живого человека из-за асимметричного расположения внутренних органов и т. п. — *Прим. ред.*



Р и с. 35. Плоскости зеркальной симметрии правильного октаэдра. *a* — одна из трех плоскостей, проходящих через вершины октаэдра; *b* — одна из шести плоскостей, проходящих через две вершины и центры двух ребер.



Р и с. 36. Невыполнимая операция зеркального отражения (преобразование правой руки в левую).



Р и с. 37 Многогранник, у которого единственным элементом симметрии является центр инверсии



она носит название *инверсии относительно центра*. При этой операции каждая точка предмета движется по прямой к одной определенной точке — центру инверсии, проходит сквозь него и удаляется на то же расстояние по другую сторону центра. Например, вывернув наизнанку правую перчатку, можно сделать из нее левую. Для многогранника на рис. 37 инверсия относительно центра является единственной операцией симметрии; у этого тела отсутствуют оси вращательной и плоскости зеркальной симметрии.

Теперь мы в состоянии гораздо подробнее описать внешний вид правильного октаэдра, не ограничиваясь простым определением его как симметричного тела. Можно сказать, что это тело обладает большим числом элементов симметрии, и указать их: это три оси четвертого порядка, четыре — третьего и шесть — второго, а также девять плоскостей зеркального отражения и один центр инверсии. Весьма интересно проверить и убедиться в том, что кристалл квасцов, изображенный на рис. 32, б, имеет такую же симметрию.

### Расположения атомов

Если кристалл, подобный флюориту, растет свободно в форме октаэдра (или в форме, изображенной на рис. 32, б), то это, очевидно, свидетельствует о некоторых «наклонностях» кристалла к симметрии. Поскольку в конечном счете эти «наклонности», или свойства, кристалла определяются его составом, их причину следует искать в том или ином расположении атомов.

Изучая симметрию расположения атомов в кристалле, следует прежде всего вспомнить свойственную всякому кристаллическому упорядочению повторяемость. Можно пойти еще дальше и мысленно продолжить эту повторяемость в пространстве неограниченно во всех направлениях, обеспечив тем самым повторяемость в самом точном смысле этого слова.

Разаумеется, каждый реальный кристалл имеет границы. Выше мы как раз и занимались выяснением формы границ, которая, как правило, представляет собой многогранник. Но каждая из повторяющихся элементарных ячеек столь мала, что реальный кристалл содержит много миллионов таких ячеек, так что почти любую из них

отделяют от границ кристалла многие тысячи других элементарных ячеек.

Повторяющийся характер упорядочения в кристаллах (если продолжить его до бесконечности) определяет новый тип операции симметрии для расположений атомов — именно к *трансляции* или *переносу*. Расположение атомов в кристалле можно целиком, не подвергая вращениям или отражениям, переместить в любое из бесконечного числа новых положений. При этом новое положение будет физически неотличимо от исходного, так как после переноса все атомы будут помещены в узлы, занятые прежде в точности такими же атомами.

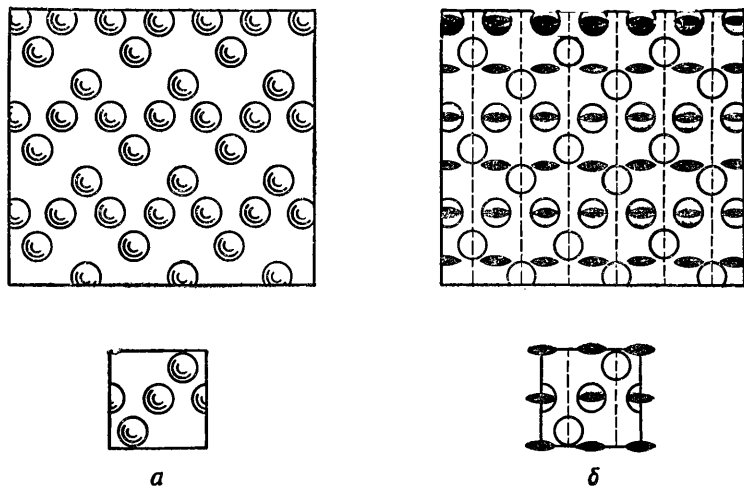
Подобно многогранникам, расположения атомов также могут иметь оси вращательной симметрии и плоскости зеркального отражения. Поскольку повторяются сами расположения атомов, повторяются и соответствующие оси и плоскости, но в каждом случае они проходят через одни и те же части элементарной ячейки. Можно представлять себе дело так, будто кристаллическое атомное упорядочение (рис. 38, а) обладает набором повторяющихся элементов симметрии (рис. 38, б); на рис. 38, б пунктирные линии обозначают следы плоскостей зеркальной симметрии, а темные эллипсы — следы осей симметрии второго порядка, перпендикулярных плоскости листа\*.

Теперь уже видна связь между симметрией многогранника и симметрией атомного расположения в кристалле, свободно растущем в форме такого многогранника. Изображенный в качестве примера на рис. 38 плоский кристалл может принять в результате свободного роста форму многогранника, представленного на рис. 39. Элементы симметрии такого многогранника те же, что и у соответствующего расположения атомов, но все они проходят через одну точку — центр многогранника\*\*.

---

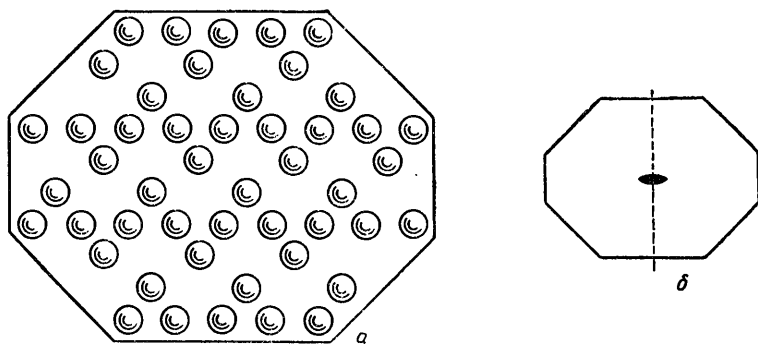
\* Обозначение осей второго порядка темными эллипсами не случайно. В кристаллографии для всех основных элементов симметрии имеются специальные графические изображения. — *Прим. ред.*

\*\* Автор, разумеется, умышленно не говорит об элементах симметрии, представляющих собой комбинации трансляций с поворотами и отражениями, из-за сложности вопроса. — *Прим. ред.*



Р и с. 38. Модель двумерного кристалла и элементы его симметрии.

*a* — расположение атомов, внизу — элементарная ячейка; *b* — то же расположение, изображенное с помощью элементов симметрии (черный эллипс — ось второго порядка, пунктирная линия — плоскость зеркального отражения).



Р и с. 39. Модель другого двумерного кристалла.

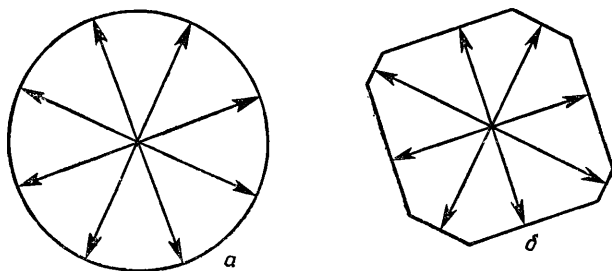
*a* — расположение атомов; *b* — элементы симметрии (ось второго порядка и плоскость зеркальной симметрии).

## Свойства кристалла

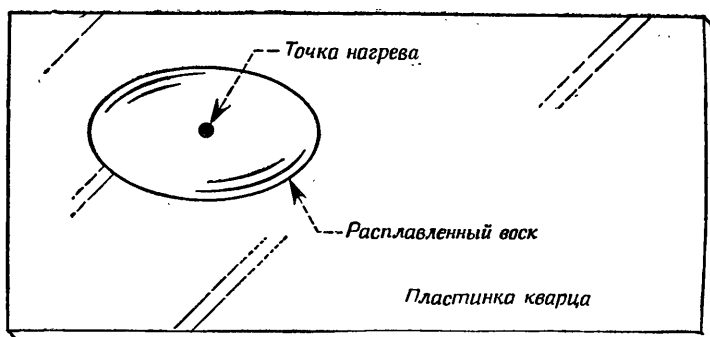
Центр многогранника можно считать той точкой, с которой начинается рост кристалла. Небольшая группа атомов («зародыш»), образовавшая правильное, характерное для данного кристалла упорядочение, является своеобразным шаблоном, по которому продолжает расти кристалл; все новые и новые слои атомов укладываются в том порядке, который определен зародышем. По мере роста кристалла его характерная многогранная форма сохраняется (например, маленький правильный октаэдр вырастает в большой).

Размышляя далее о процессе роста, можно установить связь между формой кристалла — геометрическим свойством — и скоростью роста кристалла — его динамическим свойством. Если бы кристалл рос из зародыща с одинаковой скоростью во всех направлениях, он принял бы сферическую форму (рис. 40, *a*). Поскольку в действительности ни один кристалл не имеет сферической формы, можно заключить, что скорость роста кристалла никогда не бывает одинаковой по всем направлениям. Стрелки на рис. 40, *b*, идущие от центра кристалла перпендикулярно его граням, указывают направления роста, а длина стрелок характеризует относительные скорости роста в каждом из этих направлений.

Диаграмма из стрелок обладает той же симметрией, что и многогранник, из которого она получена. О симметрии скорости роста кристалла можно рассуждать подоб-



Р и с. 40. Диаграмма скоростей роста. Стрелки указывают направления роста, их длина пропорциональна величине скорости. *a* — скорости одинаковы во всех направлениях, в этом случае кристалл имел бы форму шара; *b* — скорости роста неодинаковы в разных направлениях. растущий кристалл имеет плоскости, перпендикулярные направлениям роста.



Р и с. 41. Простой опыт, показывающий анизотропию теплопроводности в кварцевой кристаллической пластинке.

но тому, как мы это делали выше, говоря о симметрии его геометрической формы. Отсюда естественно следует, что и любое другое динамическое свойство кристалла, которое может изменяться в зависимости от направления, должно обладать симметрией. Если бы нам удалось найти способ, как изобразить изменения этого свойства по направлению, то его динамическая симметрия совпадала бы с геометрической симметрией диаграммы.

Нагляден пример с теплопроводностью кристалла. Если вырезать пластинку из целого кристалла кварца, покрыть ее с одной стороны воском и нагревать в одной точке, то лужица расплавленного воска будет иметь эллиптическую форму (рис. 41). Если бы теплопроводность пластины была одинаковой по всем направлениям, лужица имела бы круглую форму, но, поскольку теплопроводность кристалла кварца зависит от направления, она максимальна вдоль длинной полуоси эллипса.

Какую бы точку на пластинке вы ни выбрали для нагревания, вы получите все тот же эллипс, и длинная его ось всегда будет ориентирована в одном и том же направлении. Изучаемое свойство одинаково и имеет одну и ту же симметрию во всех точках кристалла. Другими словами, кристалл *однороден*, то есть одинаков во всех своих точках; в то же время кристалл *анизотропен*, то есть не одинаков в разных направлениях.

Однородность кристалла является следствием того, что упорядоченное атомное расположение повторяется в пределах очень малых расстояний, сравнимых с разме-

ром одной молекулы. Строго говоря, кристалл, конечно, не одинаков в разных точках, если рассматривать его свойства с атомистической точки зрения, — хотя бы потому, что в разных узлах могут находиться атомы разного сорта (или иные дефекты. — *Ред.*). Но никакой макроскопический эксперимент не позволит заметить эту разницу, поэтому однородность является понятием макроскопическим.

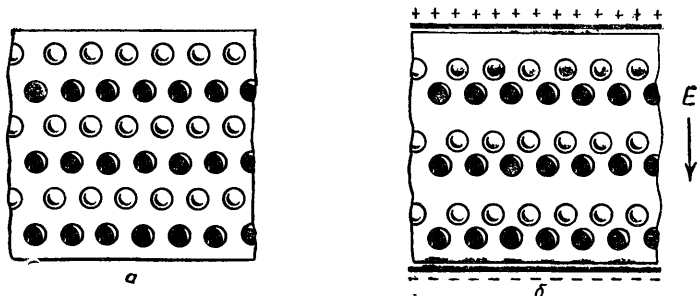
Анизотропия следует из того факта, что атомное упорядочение выглядит в разных направлениях по-разному, а правильное периодическое повторение такого упорядочения «накапливает» это различие и влияет, таким образом, на свойства кристалла в целом. Поскольку кристалл с макроскопической точки зрения одинаков во всех своих точках, его макроскопическая симметрия также одинакова в каждой точке. Элементы симметрии, присущие одной макроскопической точке, имеют тот же вид и во всех других точках — по существу это сосредоточенные в одной точке элементы симметрии атомного упорядочения.

Иначе говоря, симметрия макроскопических свойств кристалла связана с симметрией его атомного упорядочения точно так же, как связаны между собой симметрии многогранника и расположения атомов на рис. 39. Но симметрия свойств характерна для любой точки кристалла, а не только для центра многогранника.

Разумеется, если твердое тело (например, кусок металла) состоит из большого числа маленьких кристаллов (кристаллитов), перемешанных в хаотическом беспорядке (поликристалл), то очень трудно усмотреть анизотропию отдельного кристаллита. Различия свойств по направлениям в пределах одного кристаллита усредняются во всем объеме твердого тела, так что в большинстве макроскопических опытов твердое тело выступает как тело *изотропное* — это значит, что его свойства одинаковы по всем направлениям.

### Причины и следствия

Если понятие симметрии еще несколько расширить, то обнаружится ряд интересных физических следствий. Нередко бывает удобным описывать физические явления на языке «причин и следствий». Почти каждый из нас, приложив в какому-то телу некоторую силу и увидев,



Р и с. 42. Расположение электрически заряженных атомов (ионов) в кристалле.

Светлыми кружками обозначены положительные ионы, черными — отрицательные.  
 $a$  — в состоянии равновесия;  $b$  — под действием электрического поля (стрелкой показано направление поля).

как скорость этого тела увеличивается, сочтет силу причиной, а ускорение — следствием. Причины и следствия рассматривают не без пользы как объекты, обладающие характерными свойствами симметрии.

Например, силу полностью определяют ее величина и направление. Эти свойства можно изобразить на чертеже с помощью стрелки, называемой *вектором*. Длина стрелки соответствует величине силы, а направление указывает направление ее действия. Таким образом, симметрия силы совпадает с симметрией стрелки — вектора. Линия, на которой расположена стрелка, является осью симметрии при любом значении угла поворота (ее можно назвать осью симметрии бесконечного порядка. — *Ред.*); при этом все плоскости, содержащие эту линию, являются плоскостями симметрии. Не существует никаких осей или плоскостей симметрии, перпендикулярных стрелке, и это происходит оттого, что стрелка имеет направление — ее «острие» отличается от «хвоста».

В качестве простого примера, показывающего, как следует использовать понятие симметрии причины, рассмотрим *дielekтрическую поляризацию* кристалла, упомянутую в гл. I. Этот пример поможет нам построить ясную и цельную картину этого явления, которое можно рассматривать независимо как с макроскопической, так и с атомистической точек зрения.

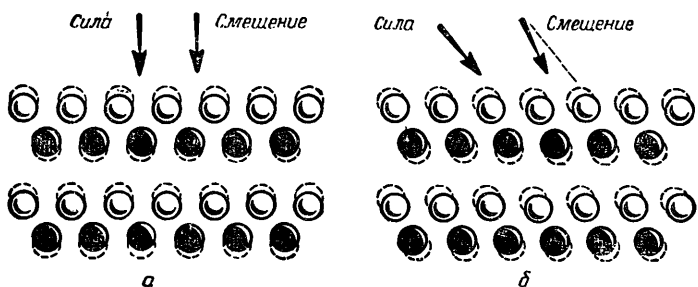
Представим себе, что на поверхность кристаллической пластинки нанесены два плоских электрода (расположение атомов в кристалле показано на рис. 42). Пусть каждый атом, обозначенный белым кружком, несет на себе положительный электрический заряд, а обозначенный черным — отрицательный. Если электроды присоединены к электрической батарее, то на заряженные атомы начинает действовать сила электрического поля, сдвигающая разноименно заряженные атомы. Если бы атомы были совершенно свободны, они бы немедленно устремились к разноименно заряженным электродам. Но атомы уложены вместе довольно плотно, и каждый из них, пытаясь двигаться, «чувствует» на себе действие со стороны других атомов. Поэтому электрическое поле способно лишь немного сместить атомы, после чего атомы останавливаются. Перемещение электрически заряженных атомов на это короткое расстояние проявляется в виде короткого импульса тока, называемого соответственно его происхождению *током смещения*.

В этом примере электрическое поле можно считать причиной, а ток смещения — следствием. Ток смещения, так же как и вызвавшая его сила, полностью определяется его величиной и направлением; следовательно, ток смещения тоже можно изобразить направленной стрелкой. Иначе говоря, мы имеем дело со случаем, когда одна стрелка (причина) вызывает другую стрелку (следствие) в среде (роль которой играет кристалл). Постараемся путем рассуждений найти некоторые общие необходимые взаимосвязи между направлениями этих двух стрелок, используя симметрию самой стрелки и симметрию среды. Тогда, очевидно, те же соотношения будут, в частности, применимы и к направлениям электрического поля и тока смещения.

### Причина, следствие и среда

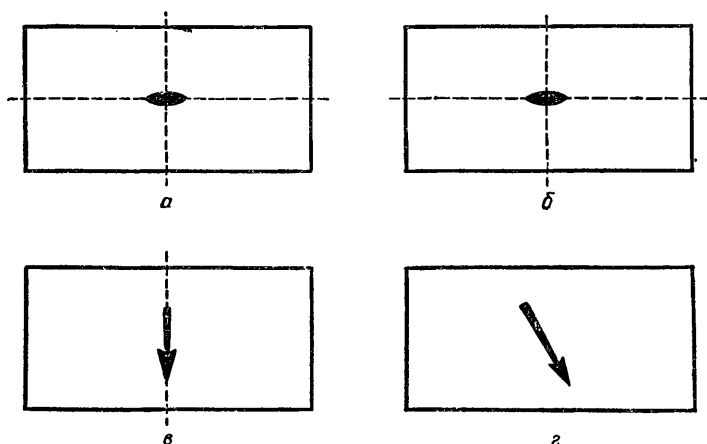
Продолжая изучение кристалла, изображенного на рис. 42, на атомистическом уровне, мы замечаем, что электрическое поле, приложенное в направлении, указанном на рис. 43, *а*, сместит атомы в том же направлении. Поскольку расположение атомов симметрично относительно направления действия поля, атомы не будут оказывать





Р и с. 43. Смещение заряженных атомов (ионов) в кристалле под действием сил электрического поля.

*а* — смещение параллельно направлению действия силы; *б* — направление смещения не совпадает с направлением действия силы. Обозначения те же, что и на рис. 42.



Р и с. 44. Макроскопическая симметрия кристаллов, изображенных на рис. 42 и 43.

*а, б* — нормальное состояние. черный эллипс — ось симметрии второго порядка, пунктирные линии — плоскости симметрии; *в* — при наложении электрического поля в плоскости симметрии из всех элементов симметрии сохраняется только эта плоскость симметрии, *г* — при наложении поля в произвольном направлении, не совпадающем ни с осями, ни с плоскостями симметрии, вся симметрия разрушится.

друг на друга воздействия, способного сместить их в каком-либо другом направлении.

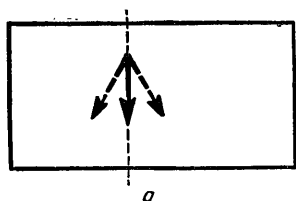
Однако, если электрическое поле будет приложено в направлении, указанном на рис. 43, б, атомы уже вовсе не обязаны двигаться только в направлении действия возникающей при этом силы. Теперь их движение будет весьма сложным образом определяться комбинацией приложенной электрической силы известного направления и многих межатомных сил, направления которых, вообще говоря, неизвестны.

Посмотрим теперь, как можно провести аналогичное рассуждение, оперируя макроскопическими понятиями. Симметрия кристалла до начала действия электрического поля изображена на рис. 44, а и б. Действию поля сопоставляется стрелка, входящая в кристалл (рис. 44, в и г); при этом кристалл теряет большую часть своей симметрии, так как атомы приходят в движение. По существу единственная остающаяся симметрия — это симметрия, общая для невозмущенного кристалла и возмущающей стрелки.

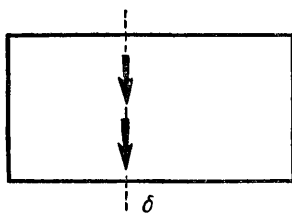
Если стрелка располагается в одной из плоскостей зеркальной симметрии кристалла (см. рис. 44, в), этот элемент симметрии для кристалла не нарушается (у стрелки также имеется плоскость симметрии, совпадающая с данной), но две другие плоскости симметрии исчезают. Если стрелка направлена как-либо иначе (см. рис. 44, г), то нарушаются все плоскости зеркальной симметрии; пока существует стрелка (то есть действует сила), какая-либо симметрия полностью отсутствует.

Рассмотрим теперь возникающий в этих двух случаях ток смещения, считая его свойством новой среды, содержащей стрелку; это свойство можно также сопоставить со стрелкой, которая, вообще говоря, не совпадает со стрелкой силы. Однако если новая среда все же сохраняет плоскость зеркальной симметрии (см. рис. 44, в), то любая стрелка, изображающая предполагаемое смещение, должна быть дополнена своим отражением в плоскости симметрии (рис. 45, а). Тогда результирующее смещение будет изображаться стрелкой, параллельной стрелке силы (рис. 45, б).

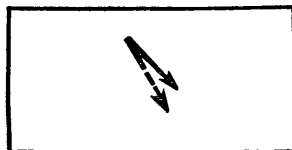
Таким образом, мы приходим к тому же выводу, что и при атомистическом подходе (см. рис. 43, а). Если новая среда вообще лишена элементов симметрии (рис. 45, в),



а



б



в

Р и с. 45. Применение требований симметрии к предполагаемым электрическим смещениям (иллюстрация принципа Нейманна).

такое рассуждение не дает никакой информации, но то же верно и в отношении атомистического подхода (сравните с рис. 43, б). Другими словами, если вы не знаете, как расположены атомы в кристалле, а вам известна лишь его макроскопическая симметрия, макроскопический способ рассуждений часто ничуть не уступает атомистическому (разумеется, если обсуждаются лишь вопросы, связанные с понятием симметрии).

Принцип, используемый в подобного рода рассуждениях, был впервые сформулирован в общей форме Францем Нейманном в прошлом столетии. Принцип Нейманна гласит, что среда при некотором воздействии обладает элементами симметрии, число которых, во всяком случае, не меньше, чем общее число элементов симметрии у невозмущенной среды и у самого воздействия. Поскольку эффекты, вызываемые этим воздействием, являются свойствами новой среды, они должны обладать и свойствами симметрии этой среды.

## Напряжения

Аргументы, использованные нами выше, называются *соображениями симметрии*; с их помощью в физических задачах часто можно получать гораздо более содержательные ответы, чем в разобранном нами простом примере. С этой точки зрения поучительно рассмотреть пьезоэлектрический эффект, о котором мы упоминали в гл. I.

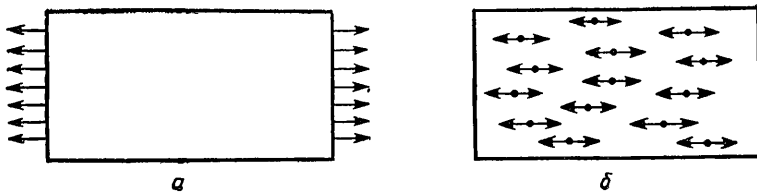
Явление пьезоэлектричества также состоит в возникновении электрического смещения, однако причина его более сложна, чем просто действие электрического поля. Причиной в этом случае является не сила, а напряжение, которое уже невозможно представить одной стрелкой. Чтобы найти общие свойства симметрии любых напряжений, рассмотрим несложные примеры.

Один из простейших видов напряжений — это растяжение. Чтобы создать растягивающее напряжение, надо приложить к двум концам тела равные по величине и противоположно направленные силы (рис. 46, а). Обычно тело «откликается» на такое растяжение тем, что оно слегка удлиняется в направлении действия силы растяжения и немного укорачивается в перпендикулярных направлениях.

Очевидно, тело ощущает действие растяжения не только на концах (там, где приложены силы), но и во всем объеме. Оно ведет себя так, как если бы каждая малая часть этого тела подвергалась тянущему усилию со стороны каждой из соседних малых частей тела. Растяжение в теле можно представить себе как результат действия в любом месте этого тела равных и противоположно направленных сил, которые мы договорились ранее обозначать стрелками; поэтому растягивающее напряжение можно изобразить так, как это сделано на рис. 46, б.

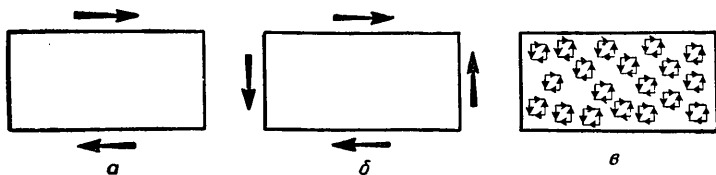
Другим простым примером напряжения является скальывающее напряжение, рассмотренное нами в связи со сдвигом в гл. IV. Здесь снова имеется пара равных и противоположно направленных сил (рис. 47, а), но эти силы уже не направлены по одной и той же прямой. Если к телу не приложить дополнительно еще одну пару сил (рис. 47, б), то оно даже может прийти во вращение. Действие напряжения опять проявляется во всем объеме тела, к которому оно приложено; графически это напряжение можно изобразить набором четверок маленьких стрелок в каждой точке тела (рис. 47, в).

Рассмотрим более внимательно изображенные на рис. 48 симметрии двух типов напряжений. Вы сразу заметите, что в обоих случаях элементы симметрии одни и те же, если иметь в виду лишь операции симметрии, не выводящие нас из плоскости рисунка. К этим элементам симметрии относятся: две взаимно перпендикулярные плоскости зеркальной симметрии, ось вращательной сим-



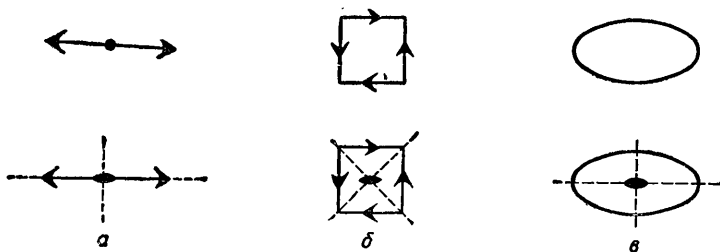
Р и с. 46. Растягивающее напряжение, примененное к твердому телу.

*a* — растягивающие силы приложены на концах; *б* — напряжения действуют во всех точках внутри тела.



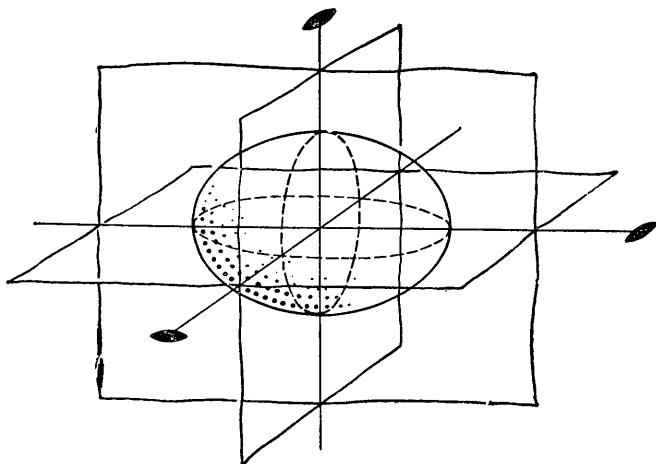
Р и с. 47. Скалывающее напряжение, примененное к твердому телу.

*a* — действие пары сил; *б* — к тому же телу приложена вторая пара сил, препятствующая вращению; *в* — напряжение действует во всех точках внутри тела.



Р и с. 48. Симметрия растягивающего и скалывающего напряжений.

*a* — растягивающее напряжение, внизу — его симметрия: одна ось второго порядка и две плоскости отражения (пунктирные прямые); *б* — скалывающее напряжение, внизу — его симметрия: одна ось второго порядка и две плоскости отражения; *в* — для сравнения — эллипс и его симметрия.



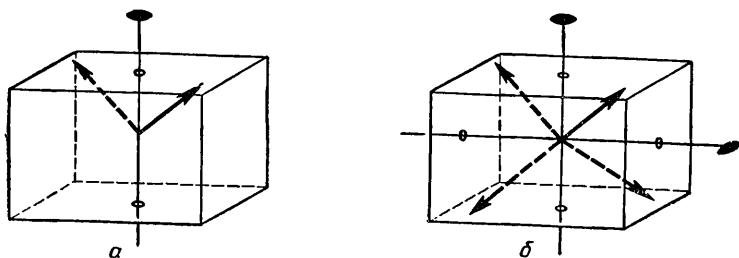
Р и с. 49. Трехосный эллипсоид и элементы его симметрии: три оси второго порядка, три плоскости отражения и центр инверсии.

метрии второго порядка и центр инверсии; точно такие же элементы симметрии имеются у геометрической фигуры — эллипса.

Можно представить себе и более сложные виды напряжений, которые нельзя заменить набором сил, лежащих в одной плоскости. Но можно показать, что даже наиболее сложные напряжения (в пространстве) могут быть представлены трехосным эллипсоидом и, следовательно, имеют по крайней мере столько же элементов симметрии, а именно три плоскости зеркального отражения, три оси второго порядка и центр инверсии (рис. 49).

### Соображения симметрии

Рассмотрим теперь, у каких веществ под действием приложенного механического напряжения может происходить электрическое смещение, то есть обнаруживается пьезоэлектрический эффект. Любое изотропное тело выглядит одинаково независимо от того, с какой стороны мы его рассматриваем; каждое направление в нем является осью вращательной симметрии по отношению к вращению на любой угол (то есть осью бесконечного порядка). В этом случае принцип Нейманна утверждает, что, если к



Р и с. 50. Предполагаемое смещение в изотропной среде под действием напряжения.

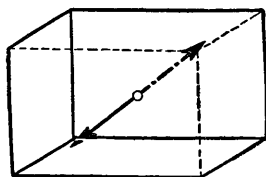
*a*— имеется одна ось второго порядка; *б*— имеются две оси второго порядка.

этому телу приложить напряжение, оно сохранит в качестве элементов симметрии лишь три оси второго порядка, характеризующие напряжение. Операции симметрии, соответствующие этим осям, препятствуют появлению любых эффектов, которые можно изобразить с помощью стрелки. Наличие одной оси второго порядка требует одновременного появления как сплошной, так и симметричной с ней пунктирной стрелки (рис. 50, *a*); наличие двух осей второго порядка требует, чтобы возникала еще одна пара стрелок, полностью компенсирующая первую (рис. 50, *б*). Следовательно, в изотропных телах никакое внешнее напряжение не может вызвать электрического смещения.

Переходя от изотропных тел к кристаллам, мы встречаем много типов симметрии. Каждый из них отличается от симметрии изотропного тела тем, что количество элементов у этого типа симметрии конечно. Поэтому всегда можно подобрать напряжение таким образом, чтобы характерные для него три оси вращательной симметрии и три плоскости зеркальной симметрии не совпадали с направлениями осей и плоскостей невозмущенного (свободного) кристалла. В этом случае принцип Нейманна гласит, что кристалл в напряженном состоянии не сохранит ни одной из своих осей или плоскостей симметрии.

Однако если в число элементов симметрии свободного кристалла входит центр инверсии, то этот элемент сохранится и после воздействия напряжения, так как напряжение также обладает центром инверсии. Среда с центром инверсии не обнаруживает никаких эффектов, кото-

Р и с. 51. Предполагаемое смещение в среде с центром инверсии под действием напряжения.



рые можно было бы представить с помощью стрелки (рис. 51). Следовательно, в кристаллах с центром инверсии не может быть пьезоэлектрического эффекта. С другой стороны, в кристаллах без центра инверсии этот эффект всегда можно вызвать с помощью напряжений специальной формы.

### «Конструирование» пьезоэлектрических материалов

Существует довольно много технических устройств, использующих пьезоэлектрический эффект: микрофоны, адаптеры, датчики давления. Поскольку, как отмечалось в гл. I, любой пьезоэлектрик обязательно обнаруживает и обратный эффект, эти материалы используются в различных технических устройствах для возбуждения звуковых или ультразвуковых волн. И наконец, оба эффекта — пьезоэлектрический и обратный ему — работают вместе в пьезоэлектрических генераторах звука и в элементах электрических волновых фильтров, важных для многоканальной телефонной связи. Соображения симметрии, изложенные в этой главе, могут сильно облегчить поиски и создание используемых в этих устройствах пьезоэлектриков.

В течение долгого времени пьезоэлектрики выбирались из кристаллов, у которых, по данным кристаллографов, отсутствует центр инверсии (одним из найденных таким образом и наиболее часто употребляемым кристаллом является кварц). В последнее время ряд многоцелевых пьезоэлектрических материалов изготавливается на основе электрически поляризованной керамики, содержащей титанат бария. В такой керамике (изотропной до поляризационной обработки) высокое электрическое напряжение вызывает такую диэлектрическую поляризацию, которая остается и после снятия поля. Таким образом, эти материалы теряют центр симметрии; можно сказать, что взамен они



приобретают «симметрию стрелки», которая как раз и представляет собой постоянное диэлектрическое смещение.

Можно использовать соображения симметрии и при отборе молекул, из которых следует строить кристаллы без центра инверсии. Соответствующее рассуждение можно провести так: если у индивидуальной молекулы отсутствует не только центр инверсии, но также и любая плоскость зеркальной симметрии, то она может обладать только осями вращательной симметрии. Иначе говоря, единственными операциями симметрии у такой молекулы могут быть физически выполнимые операции. Совершенно очевидно, что соединение большого числа таких молекул в кристалл есть также физически выполнимая операция. Но какие бы выполнимые операции над одинаковыми молекулами мы ни производили, мы никогда не сможем получить таким способом объект, обладающий физически невыполнимой операцией симметрии. Например, как бы мы ни перекладывали и ни соединяли друг с другом лежащие в коробке винты с правой резьбой («правые» винты), коробка в целом сохранит «правую» закрученность, которая всегда будет отличать ее от коробки с «левыми» винтами. Поскольку инверсия относительно центра — это невыполнимая операция, кристалл, состоящий из молекул без центра инверсии, никогда не сможет приобрести его. При экспериментальной проверке этих рассуждений оказалось, что все построенные таким образом кристаллы обнаружили пьезоэлектрический эффект.

## АТОМЫ И ИОНЫ

*Периодический закон уловил  
способность наших химических индивидуумов  
производить гармоническую —  
в зависимости от масс —  
повторяемость свойств.*

ДМИТРИЙ МЕНДЕЛЕЕВ

---

«... в природе существуют агенты, способные сжимать вместе частицы тел весьма сильными притяжениями...» Мы по возможности откладывали ответ на вопрос, поставленный Исааком Ньютоном, но пришло, наконец, время по существу разобраться в том, почему атомы сцепляются в твердые тела.

Теория теплоемкости твердых тел не прояснила положения: сильная связь между атомами считалась в этой теории заданной. Аналогично и мы, описывая порядок и симметрию в твердых телах, не задавались вопросом, почему атомы располагаются тем или иным образом.

К тому времени, когда Ньютон поставил перед экспериментальной философией свою задачу, он уже был автором закона универсального гравитационного притяжения между массами. Можно только строить догадки, пытался ли сам Ньютон объяснить сильные притяжения между атомами с помощью сил гравитационного притяжения между их массами. Если это и было так, то вскоре Ньютон понял, что гравитационные силы слишком слабы и вовсе не они «ответственны» за это явление.

В последние годы стало ясно, что природа сил, связывающих атомы в твердых телах, во всех случаях носит электрический характер. Разумеется, гравитационные

силы тоже действуют между атомами, но по сравнению с силами притяжения между положительным и отрицательным электрическими зарядами они пренебрежимо малы. Оказывается, что силы, связывающие атомы внутри молекулы, также имеют электрическое происхождение. Здесь Ньютон совершенно верно догадался, что силы, которые он искал, несут ответственность не только за сцепление твердых тел, но и за химические реакции.

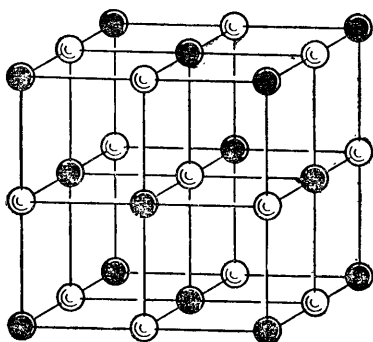
Однако одно дело просто сказать, что силы сцепления по своей природе являются электрическими, и совсем другое — объяснить, каким образом электрически нейтральные атомы могут взаимодействовать посредством электрических сил. К счастью, простой для понимания пример дает нам одно из самых распространенных твердых тел — обычная поваренная соль.

### Ионные связи

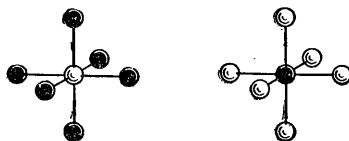
Поваренная соль представляет собой хлорид натрия, состоящий из равного числа атомов натрия и хлора. Раствор поваренной соли в воде очень хорошо проводит электрический ток. По мере того как через такой раствор между двумя электродами пропускают постоянный ток, натрий движется к отрицательно заряженному электроду (катоде), а хлор — к положительно заряженному электроду (аноду). Такое движение (по крайней мере в растворе) с очевидностью показывает, что атомы натрия несут положительный, а атомы хлора — отрицательный заряд. Такие заряженные атомы называются *ионами*.

Факты говорят далее о том, что атомы натрия и хлора имеют заряды не только в солевом растворе, но, по-видимому, сохраняют их и в твердом состоянии. Это подтверждает и расположение ионов в кристалле поваренной соли. Каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора, а каждый ион хлора окружают шесть ионов натрия (рис. 52). Как и следовало ожидать, каждый из элементов оттолкнул своих «сородичей» и притянул к себе ионы другого элемента — здесь проявилось действие известного закона: разноименные электрические заряды притягиваются, а одноименные отталкиваются. Рассуждая дальше, можно заключить, что кристалл поваренной соли вообще «держится» электрическими силами притяжения между положительно и отрицательно заряженными ионами.

Рис. 52. Расположение ионов в кристалле хлористого натрия. Светлые кружки — положительно заряженные ионы натрия; черные кружки — отрицательно заряженные ионы хлора.



С другой стороны, можно было бы подумать, что силы отталкивания между одноименными зарядами должны полностью компенсировать силы притяжения между зарядами разноименными, так что не остается никакой результирующей силы, скрепляющей кристалл.



Однако мы видим, что во всех случаях ближайшими соседями каждого иона являются как раз ионы с зарядом противоположного знака. Поэтому между ближайшими соседями всегда действуют силы взаимного притяжения, и в конечном счете силы взаимного притяжения преобладают над силами отталкивания. Здесь проявляется другая закономерность электростатических сил, действующих между любыми двумя зарядами: величина этих сил, подобно величине силы гравитационного притяжения между двумя массами, изменяется обратно пропорционально квадрату расстояния между зарядами и, следовательно, с увеличением этого расстояния убывает.

Закон обратных квадратов для силы взаимодействия был применен для вычисления работы, которую требуется затратить, чтобы оторвать все ионы хлора и натрия друг от друга. Вычисленное значение для работы хорошо согласовалось с величиной энергии, которая реально необходима для превращения поваренной соли в разреженный газ ионов, составляющих кристалл. Это сравнение не оставляет сомнений в том, что твердая поваренная соль действительно состоит из ионов, которые сцеплены друг с другом электростатическими силами.

Но такое объяснение сил сцепления немедленно ставит и более глубокий вопрос: каким образом и почему нейтральные атомы натрия и хлора приобретают электрические заряды, то есть становятся ионами? На первый вопрос — «Каким образом?» — можно ответить сразу. Каждый атом хлора получает один электрон от атома натрия. Этот дополнительный отрицательно заряженный электрон делает из атома хлора отрицательный ион хлора. Потеря атомом натрия одного электрона превращает атом натрия в положительно заряженный ион (ясно, что недостаток отрицательного заряда проявляется как избыток положительного заряда). А вот на вопрос «Почему?» так легко ответить нельзя. Ответ на этот вопрос содержит многое из того, что известно сейчас о химических свойствах веществ; мы будем отвечать на него постепенно в этой и последующих главах.

Кристаллы многих веществ, особенно тех, которые химики называют «солями», скрепляются такими же ионными связями, как и поваренная соль, и потому называются *ионными кристаллами*. Но, очевидно, ионные связи могут быть обнаружены лишь в кристаллах, содержащих атомы по крайней мере двух различных элементов, которые могут образовать противоположно заряженные ионы. Для кристаллов, построенных из атомов одного элемента, таких, как алмаз, медь, а также для твердых тел, которые образуются при низких температурах из благородных газов (например, неона), следует искать другие объяснения.

### Силы Ван дер Ваальса

Может показаться, что твердый неон — это нечто столь нетипичное, что вряд ли стоит его специально рассматривать. Однако это вещество ставит перед нами интересную задачу с не менее интересным ответом. Дело в том, что атомы, составляющие твердый неон, без сомнения, являются едва ли не самыми химически инертными из всех известных нам атомов. Тем не менее при низких температурах эти атомы каким-то образом соединяются в твердое тело (разумеется, это твердое тело хрупкое и имеет очень низкую точку плавления). Оказывается, что атомы в твердом неоне связаны воедино силами, которые почти всегда присутствуют и в других твердых телах. Эти силы значительно сильнее гравитационных, од-

нако все же достаточно слабы, так что их действие «маскируется» на фоне действия других сил связи, например ионных.

Изобразим атом неона в виде положительно заряженного ядра, окруженного сферическим облаком отрицательного заряда — это облако образовано электронами в атоме (рис. 53). Среднее положение ядра\* совпадает с центром сферического облака (рис. 53, а); однако электроны в атоме находятся в движении, и мгновенное положение центра облака отрицательного ядра может не совпадать в точности с ядром атома (рис. 53, б) — в эти моменты атом представляет собой *электрический диполь*.

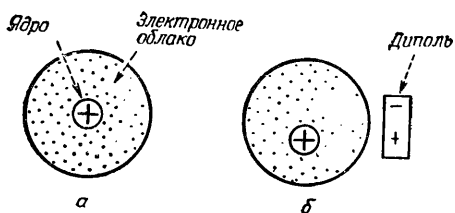
Возможно, вам больше знакомы не электрические, а магнитные диполи — ведь чаще приходится иметь дело со стержневыми магнитами. Взаимодействие двух атомов — электрических диполей — можно уподобить взаимодействию двух маленьких магнитов (рис. 54). Такие магниты отталкиваются, когда находятся в положении, показанном на рис. 54, б, и притягиваются в положении, изображенном на рис. 54, а; во всех других положениях они обнаруживают какое-то промежуточное поведение.

Силы взаимодействия между двумя электрическими диполями можно проанализировать примерно таким же образом, как и силы взаимодействия между двумя ионами в кристалле поваренной соли. Каждый диполь состоит из двух зарядов, равных по величине и противоположных по знаку. Сила, действующая между двумя диполями, определяется как суммарная (результатирующая) всех сил, действующих между каждой парой составляющих эти диполи зарядов. На рис. 55 показаны такие взаимные расположения диполей, которые легко проанализировать и понять.

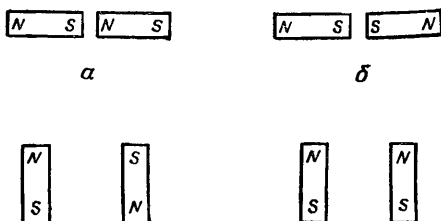
На рис. 55, а положительный (верхний) заряд левого диполя расположен несколько ближе к положительному заряду правого диполя; следовательно, этот заряд слегка отталкивает правый диполь. То же самое имеет место и для отрицательного заряда левого диполя, то есть диполи отталкивают друг друга. При расположении диполей, показанном на рис. 55, б, притяжение между зарядами слегка

---

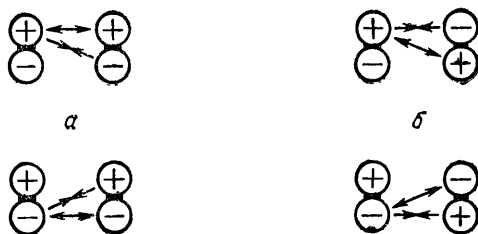
\* По отношению к микрообъектам (к которым, разумеется, относится и ядро атома) вообще можно говорить лишь о *средних* значениях координат, скоростей и т. п. — *Прим. ред.*



Р и с. 53. Электронное облако вокруг ядра атома.  
*a* — средняя ситуация — ядро в центре облака; *b* — ситуация в большинстве моментов времени — центр облака смещен относительно ядра.



Р и с. 54. Два магнита в положении *a* притягиваются, а в положении *b* отталкиваются.



Р и с. 55. Поведение электрических диполей.  
*a* — отталкивание; *b* — притяжение.

«перевешивает» отталкивание, так что диполи притягиваются.

Мы видели, что любая пара атомов неона образует электрические диполи, флуктуирующие во времени; однако в среднем эти диполи притягивают друг друга в течение больших промежутков времени, чем отталкивают, поскольку при притяжении энергия их взаимодействия ниже. Все атомы, ионы и молекулы образуют такие флуктуирующие диполи; когда эти диполи подходят близко друг к другу, существующие между атомами слабые силы притяжения могут привести к тому, что атомы объединятся. Вычисления показывают, что действия одних лишь этих слабых сил достаточно, чтобы объяснить сцепление атомов при затвердевании неона.

Силы взаимодействия между атомами, возникающие в результате рассмотренного дипольного механизма притяжения, часто называют *силами Ван дер Ваальса* в честь голландского физикохимика, предложившего модификацию уравнения состояния идеального газа (см. гл. II), связывающего давление, объем и температуру газа. Идея Ван дер Ваальса заключалась в том, что если газ уже не является сильно разреженным, то его поведение будет отклоняться от закона идеального газа отчасти из-за возрастания роли сил притяжения между атомами\*.

Однако столь малая сила совершенно не в состоянии объяснить твердость алмаза или металлов и прочность межатомных связей в них. Силы притяжения в этих веществах часто столь же велики, как и силы, удерживающие атомы воедино в молекулах химических соединений. Естественно предположить поэтому, что такие сильные связи в твердых телах имеют много общего с межатомными связями в молекулах.

### Валентность

Следуя указанной аналогии, мы встречаемся прежде всего с проявлениями такого поведения атомов, которое обобщается правилами *валентности*. Понятие валентности было первоначально сформулировано при химическом анализе соединений. Количественный анализ показал, что различные виды атомов — химические элементы — обыч-

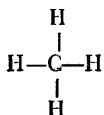
\* А отчасти оттого, что атомы газа уже нельзя в этом случае считать точечными частицами и необходимо учитывать конечность их размеров. — *Прим. ред.*



но соединяются друг с другом в строго определенных пропорциях (об этом говорилось в гл. II). Эти пропорции можно описать с помощью простых дробей, если в качестве единицы веса каждого элемента выбрать его атомный вес.

Например, два атома водорода, соединяясь с одним атомом кислорода, образуют воду; соответственно водороду приписывается валентность 1, а кислороду — 2. Любому атомарному веществу приписывается валентность, равная числу атомов водорода, которое соединяется с одним атомом этого вещества. С атомистической точки зрения вода — это собрание молекул, каждая из которых содержит два атома водорода и один атом кислорода. Тогда валентность каждого атома равна числу внутримолекулярных связей, в которых он участвует.

Углероду следует в этом случае приписать валентность, равную четырем, отражающую факт соединения одного атома углерода с четырьмя атомами водорода при образовании метана:



Отсюда, очевидно, сразу следует, что валентность углерода вдвое больше валентности кислорода. Требования, чтобы принятое определение валентности было внутренне согласованным, удовлетворяется тем, что углерод и кислород при соединении дают двуокись углерода (углекислый газ), изображаемый формулой  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ . Разумеется, известно, что углерод и кислород могут соединяться также в пропорции один к одному, образуя окись углерода ( $\text{C}=\text{O}$ ); однако это соединение выглядит во многих отношениях как ненасыщенное: например, оно легко сгорает в кислороде и образует двуокись углерода.

Для того чтобы число связей, образуемых каждым атомом, было равно валентности химического элемента, следует соединить атом углерода с каждым атомом кислорода в молекуле углекислого газа *двойными связями*. Такое изображение немедленно вызывает вопрос: превосходит ли двойная связь одинарную по интенсивности вдвое? Ответ устанавливается путем сравнения энергии, требуемой для разрушения двойной связи в молекулах некото-

рого типа, с энергией, идущей на разрушение одинарных связей тех же элементов в молекулах другого типа. Сравнение показывает, что по силе взаимодействия двойные связи часто почти вдвое превосходят одинарные. Другими словами, метод наглядного изображения, введенный в основном для указания относительных количеств соединяющихся атомарных элементов, как оказалось, дает еще и представление о свойствах межатомных сил.

Двигаясь по таблице химических элементов, мы можем построить согласованную схему валентностей, которая замечательно описывает химическое поведение многих элементов, в особенности элементов с наименьшим атомным весом. В химии часто изображают модели молекул в виде стержней, вставленных в отверстия шаров (шары моделируют атомы). Каждый стержень представляет собой связь, а число отверстий в шаре подбирается равным валентности данного атома.

Эти стержни-связи весьма полезны в качестве формального аппарата для единого описания химических закономерностей; однако они еще не дают никакого физического объяснения природы этих связей. Такая модель сильно напоминает ньютоновские «атомы с крючками», оставляя вопрос без ответа. Конечно, «стержни» на удивление хорошо описывают связи, особенно если учесть, что во многих случаях два стержня изображают связь, почти вдвое более сильную, чем изображенная одним стержнем. Однако лишь в начале нашего века возникло более глубокое физическое понимание природы химических связей; это происходило попутно с открытием внутреннего устройства атомов и роли ядра и электронов.

### Периодическая система химических элементов

Изучение валентности показало, что различные элементы можно распределить по группам. Элементы, входящие в такую группу, имеют одинаковую валентность, образуют похожие химические соединения и сходным образом ведут себя в химических реакциях. Усилиями Дмитрия Менделеева и Лотара Мейера все элементы были сведены в таблицу, которая связывает их распределение по группам с атомными весами элементов. Элементы в этой таблице расположены в порядке возрастания атомного веса (для удобства чтения слева направо); новая стро-

ка начинается с элемента, валентность которого повторяет валентность одного из предшествующих элементов. Таким образом, элементы, располагающиеся в вертикальных столбцах друг под другом, образуют группу.

Такое объединение в группы оказывается особенно успешным для легких элементов. В левом столбце табл. 1 находятся элементы с валентностью  $+1$ , а в крайнем правом — химически инертные благородные газы (такие, как неон) с валентностью, равной нулю. Элементы из левой

Таблица 1

Группа	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Валентность	+1	+2	+3	4	-3	-2	-1	0
Период 1	1H	...	...	...	...	...	...	2He
Период 2	3Li	4Be	5B	6C	7N	8O	9F	10Ne
Период 3	11Na	12Mg	13Al	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar

Порядковый номер	Название	Символ	Атомный вес
1	Водород	H	1,0
2	Гелий	He	4,0
3	Литий	Li	6,9
4	Бериллий	Be	9,0
5	Бор	B	10,8
6	Углерод	C	12,0
7	Азот	N	14,0
8	Кислород	O	16,0
9	Фтор	F	19,0
10	Неон	Ne	20,2
11	Натрий	Na	23,0
12	Магний	Mg	24,3
13	Алюминий	Al	27,0
14	Кремний	Si	28,0
15	Фосфор	P	31,0
16	Сера	S	32,1
17	Хлор	Cl	35,5
18	Аргон	Ar	39,9

части таблицы стремятся к соединению с элементами из правой и к образованию солей, которые в твердом состоянии являются ионными кристаллами. В табл. 1 каждой валентности приписывается знак — положительный или отрицательный — соответственно заряду образованного атомом иона.

С переходом к более тяжелым элементам оказалось необходимым нарушить простую периодичность таблицы и включить *переходные группы*, в которые «уложены» элементы с возрастающим атомным весом, но сходными химическими свойствами. Полезно рассмотреть сначала сокращенную табл. 2, в которой опущены элементы переходных групп. Обращает на себя внимание явное сходство химических свойств элементов в каждой из групп. Все щелочные

Таблица 2

Группа	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Валентность	+1	+2	+3	+4 -4	(+5) -3	(+6) -2	(+7) -1	0
Период 1	(1 H)	...	...	...	...	...	1 H	2 He
Период 2	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
Период 3	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
Период 4	19 K	20 Ca	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
Период 5	37 Rb	38 Sr	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
Период 6	55 Cs	56 Ba	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn

Таблица 3

Группа	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II
Период 4	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe 27 Co 28 Ni	29 Cu	30 Zn
Период 5	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru 45 Rh 46 Pd	47 Ag	48 Cd
Период 6	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os 77 Ir 78 Pt	79 Au	80 Hg

металлы первой группы образуют основные гидроксиды, очень напоминающие гидроксид натрия, которую в быту называют щелочом. Вещества седьмой группы называют *галогенами*, поскольку, соединяясь со щелочными металлами, они образуют соли, аналогичные галиту\*.

Основные переходные периоды включаются в сокращенную таблицу между второй и третьей группами в четвертом, пятом и шестом периодах. Химики часто относят элементы переходных периодов к восьми основным группам (табл. 3); в этом находит отражение тот факт, что данные элементы часто обнаруживают валентности, свойственные элементам этих групп. Так, медь (Cu), серебро (Ag) и золото (Au) часто имеют валентность, равную единице.

Таблица 4

Группа	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Период 1	(1 H)	...	...	...	...	...	1 H	2 He
Период 2	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
Период 3	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
Период 4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 F 27 Co 28 Ni 36 Kr
	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	
Период 5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru 45 Rh 46 Pd 54 Xe
	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	
Период 6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os 77 Ir 78 Pt 86 Rn
	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	84 Bi	84 Po	85 At	

Однако чаще медь имеет валентность 2, ту же валентность может иметь серебро, а золото иногда обна-

\* Галит, или каменная соль, — это обычная поваренная соль — хлористый натрий (NaCl). Название галит (минерал) применяется по отношению к природным залежкам этой соли. — *Прим. ред.*

руживает даже валентность 3. Именно такая переменная валентность характерна для элементов переходных периодов. Медь, серебро и золото имеют больше сходства друг с другом, чем со щелочными металлами; поэтому каждая главная группа в периодической таблице обычно делится на две подгруппы, как это показано в табл. 4.

Включение трех сходных элементов — Fe, Co, Ni — в восьмую группу — это по существу признание того, что природу невозможно «втиснуть» в столь простую схему: ведь у этих металлов нет никакого химического сходства с инертными газами. Наконец, в последний из главных переходных периодов включаются еще 14 редкоземельных элементов, химически столь сходных, что отделить их друг от друга весьма трудно.

### Электроны в планетарной модели

Первые попытки дать физическое объяснение описанному поведению элементов, а именно их валентности и периодичности свойств при возрастании атомного веса, относятся к началу нашего столетия. Важную роль сыграла здесь модель атома, предложенная Эрнстом Резерфордом и Нильсом Бором для объяснения явлений, весьма далеких от химии, точнее, для «приведения в порядок» данных спектроскопического анализа элементов.

Согласно модели, предложенной этими учеными, атом состоит из ядра, включающего в себя почти всю массу атома, и сравнительно легких электронов, вращающихся вокруг ядра, причем ядро заряжено положительно, а каждый электрон — отрицательно. Все электроны, где бы они ни находились, совершенно подобны друг другу, в то время как ядра различных элементов имеют различные массы и несут разные положительные заряды. В большинстве случаев атом в целом не обладает суммарным зарядом, так как отрицательные заряды электронов в точности компенсируют положительный заряд ядра. Электроны удерживаются ядром на своих орбитах за счет сил электростатического притяжения между ядром и электронами.

В ранних вариантах модели электроны изображались в виде мельчайших частиц, которые движутся вокруг ядра по строго определенным орбитам — в точности так же, как движутся вокруг Солнца планеты Солнечной системы. На самом деле поведение двух частиц — ядра и

электрона, — взаимодействующих электростатически, на первый взгляд соответствует поведению Солнца и планеты, связанных силами гравитационного взаимодействия. Оба вида взаимодействия имеют одно важное общее свойство: одинаковую зависимость от расстояния между взаимодействующими объектами. Точнее, обе силы подчиняются закону обратных квадратов, о котором мы уже упоминали в этой главе, говоря об ионной связи. Следовательно, и форма орбиты электрона должна быть похожа на форму орбиты планет.

В такой модели единственное различие между атомом и планетной системой (помимо огромной разницы в размерах) сводилось бы к тому, что планеты притягиваются не только к Солнцу, но и друг к другу, тогда как электроны отталкиваются и соответствующее возмущение испытывают их орбиты.

Однако изучение длин световых волн, испускаемых светящимся телом, показало, что существует и другое, значительно более важное различие между атомом и Солнечной системой. Для объяснения наблюдаемых спектров излучаемого света Бор был вынужден предположить, что размеры и формы электронных орбит в атоме подвержены значительно более жестким ограничениям, чем те же параметры у орбит планет.

Эти ограничения характера движения электрона в атоме называются *квантовыми ограничениями*; они схожи с рассмотренным в гл. III (в связи с вопросом о малой теплоемкости твердых тел при низких температурах) свойством гармонического осциллятора принимать не любые, но лишь разрешенные значения амплитуды колебаний (энергии). Физическое происхождение таких квантовых ограничений в тот момент, когда они были предложены, оставалось неясным, но с тех пор понимание природы этих ограничений значительно продвинулось, и мы рассмотрим его в гл. XI.

К сожалению, последующие работы в этой области сильно уменьшили определенность и наглядность планетарной модели атома, делавшие ее столь привлекательной. Выяснилось, что электрон не может быть локализован на орбите так строго, как этого требует планетарная модель; в действительности электрон как бы несколько «размыт» в пространстве. Однако результаты полученные на основе простой модели со строго определенными орби-

тами (но не любимы, а лишь разрешенными), позволяют все же достаточно хорошо описать многие факты, касающиеся поведения атомов.

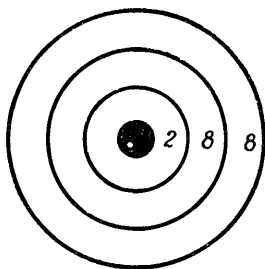
### Оболочки из электронных орбит

В планетарной модели разрешенные электронные орбиты были разбиты на группы. Каждая из этих групп занимала шаровую оболочку в пространстве вокруг ядра; в последующих уточненных теориях оказалось возможным точно указать принадлежность электрона к одной из таких оболочек. Каждая оболочка «вмещает» лишь ограниченное число электронов; так, самая близкая к ядру внутренняя оболочка содержит не более двух электронов, а следующая за ней — не более восьми (рис. 56).

Таким образом, последовательность элементов в периодической таблице отражает последовательность заполнения электронных оболочек электронами. У атома водорода имеется лишь один «планетарный» электрон, вращающийся вокруг протона — частицы, образующей ядро атома водорода. Атом гелия содержит два электрона, которые обращаются вокруг ядра, имеющего вдвое больший заряд и вчетверо большую, чем у протона, массу. Два электрона полностью исчерпывают «емкость» самой внутренней из оболочек, так что третий электрон в атоме лития вращается по одной из орбит в следующей оболочке. Эта оболочка заполнена у неона; таким образом, заполнение новой оболочки начинается у натрия. На рис. 57 изображен процесс последовательного заполнения электронных оболочек в атомах ряда элементов системы.

С развитием наглядных представлений о строении атома был найден путь и к объяснению химических правил валентности. Здесь учитывалась в первую очередь относи-

Рис. 56. Заполнение первых трех электронных оболочек в атоме (цифры указывают число электронов в каждой оболочке).



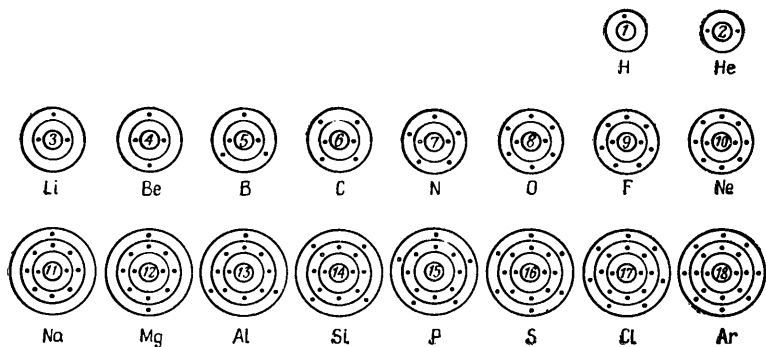


тельно большая инертность благородных газов по отношению к образованию химических соединений\*. Если атом наиболее стабилен, когда все его электронные оболочки заполнены «до отказа», то, по-видимому, он всегда стремится получить или отдать электрон, чтобы приобрести такую стабильность. Так, хлору не хватает одного электрона, чтобы полностью заполнить самую внешнюю из своих оболочек; поэтому он должен проявлять тенденцию к приобретению этого электрона. И, наоборот, натрию, имеющему лишь один электрон в своей внешней занятой оболочке, свойственно легко отдавать его, оставляя в качестве внешней вторую — целиком заполненную — оболочку. Такой механизм объясняет, почему поваренная соль состоит из ионов, а не из нейтральных атомов (рис. 58).

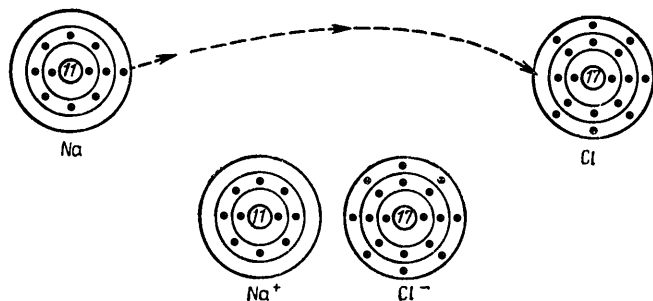
Объяснение неионных типов соединений атомов потребовало сделать следующий шаг, а именно предположить, что оба атома с частично заполненными внешними оболочками могут «покрыть дефицит», заимствуя электроны друг у друга. Например, газ водород состоит не из независимых атомов водорода, а из молекул водорода, каждая из которых в свою очередь содержит два атома, тесно связанных друг с другом. Коллективизируя свои электроны, атомы водорода заполняют внешнюю оболочку уже не одним, а двумя электронами, она становится похожа на соответствующую оболочку инертного газа гелия.

На первый взгляд такое объяснение требует слишком большого числа электронов. Если каждый из двух атомов в молекуле водорода содержит в оболочке по два электрона, то создается впечатление, что всего электронов четыре, тогда как у двух атомов их, разумеется, только два. Конечно, в действительности так оно и есть. Дело в том, что в самой оболочке имеются две разрешенные орбиты — это именно оболочка, состоящая из орбит, на которых вообще не обязательно все время находятся электроны. Каждый атом водорода предлагает электронам два возможных орбитальных состояния в своей внутренней оболочке (она же в данном случае и внешняя), но в молекуле как раз имеются два электрона. Каждый из них может покинуть орбиту в своем атоме, некоторое время обращаясь по орбите чужого атома, а затем вернуться назад. Только в этом

\* В последние годы получила развитие химия соединений благородных газов — оказывается, они при некоторых условиях вступают в реакции и образуют соединения. — *Прим. ред.*



Р и с. 57. Заполнение электронных оболочек в атомах элементов первых трех периодов периодической системы (число в центре — заряд ядра, черные точки обозначают электроны).



Р и с. 58. Заполнение оболочек в хлористом натрии.  
Наверху — атомы хлора и натрия; внизу — молекула хлористого натрия.

смысле можно говорить, что оболочка атома заполнена двумя электронами — своим и чужим. Не составляет труда принять идею о коллективизации электронов, если вспомнить о том, что атомы в молекулах и твердых телах располагаются очень близко друг к другу. Поскольку центр каждого атома — это положительно заряженное ядро, можно думать, что электрон будет блуждать случайным образом между двумя соседними притягивающими ядрами. В следующей главе говорится о том, каким образом происходит это блуждание и почему оно приводит к возникновению электростатических сил, скрепляющих воедино атомы в молекулах и металлах.

## МОЛЕКУЛЫ И МЕТАЛЛЫ

*В металле, однако, число  
и направление связей,  
которые могут быть образованы атомом  
с соседними атомами,  
не очень ограничено.*

ЛАЙНУС ПОЛИНГ

---

Почему следует отбросить мысль о том, что молекула водорода «держится» ионными связями? Такое представление противоречило бы соображениям симметрии. Действительно, маловероятно, чтобы два во всех отношениях одинаковых атома водорода приобрели различия, вступив во взаимодействие.

Разумеется, симметрия молекулы водорода — это симметрия лишь в среднем, и она вовсе не обязана выполняться в любой момент времени. Электрон может перескакивать с одного атома водорода на другой, отрицательно заряжая последний. Однако не менее часто такой перескок происходит и в обратном направлении, так что в среднем молекула остается симметричной. Молекула водорода до некоторой степени сходна с атомом неона (см. гл. VI); атом неона в среднем сферически симметричен, однако в некоторые моменты времени он становится электрическим диполем.

Молекулу водорода можно уподобить не шару, а гантели; вообще-то во всех случаях, когда два одинаковых атома образуют двухатомную молекулу и обобществляют (коллективизируют) свои электроны, они остаются подобными друг другу.

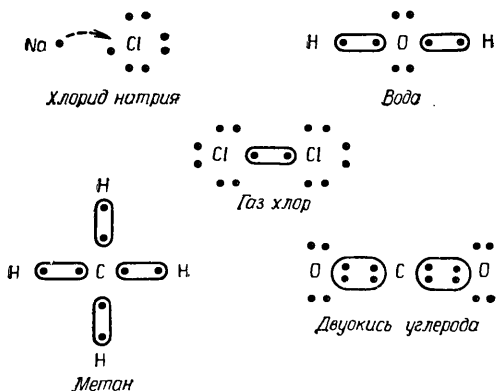
## Коллективизация электронов

Не следует, однако, думать, что атомы любого элемента могут коллективизировать электроны, взаимодействуя с атомами любого другого элемента или даже с однотипными элементами. Как говорилось в конце гл. VI, коллективизации электронов можно ожидать в том случае, если она ведет к заполнению электронных оболочек. Эту закономерность легко проследить на примере легких химических элементов из первой части периодической системы.

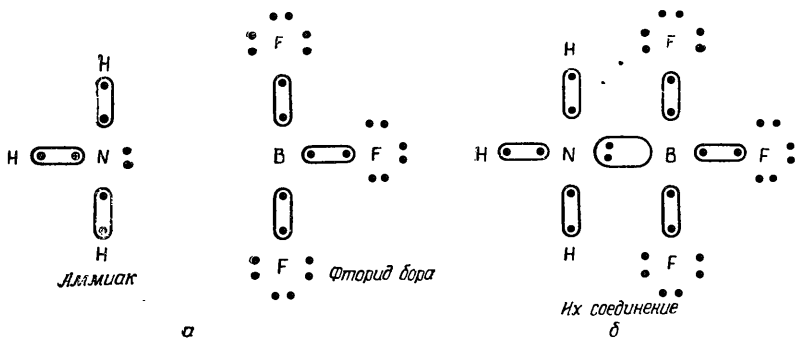
Каждый из двух рядов, следующих в периодической системе за гелием, содержит по восемь элементов. Химическое поведение этих элементов в целом можно охарактеризовать, указав, что при любых соединениях атомы будут стремиться довести число электронов в своей внешней оболочке до восьми, отдавая, присоединяя или коллективизируя их.

Например, нейтральный атом хлора в оболочке, рассчитанной на восемь электронов, содержит их только семь; нейтральный атом натрия имеет во внешней оболочке один электрон; потеря его приводит к полностью заполненной конфигурации (тогда оставшаяся внешняя оболочка содержит максимальное число электронов — восемь). Следовательно, атом натрия может отдать атому хлора один электрон, так что при этом образуется хлористый натрий с ионной связью (см. рис. 58). С другой стороны, в двухатомных молекулах, образующих газообразный хлор, каждый атом хлора «делит» один из своих семи электронов во внешней оболочке со своим партнером по молекуле, так что в итоге внешняя оболочка каждого атома приобретает полный комплект из восьми электронов.

Идею о коллективизации электронов удобно применять следующим образом. Сначала нужно написать условное обозначение (символ) каждого атома, участвующего в реакции, затем окружить его точками, изображающими электроны во внешней (частично занятой) оболочке, и далее или объединить попарно точки, соответствующие коллективизированным электронам, или изобразить стрелкой переход электрона, сопровождающийся образованием двух ионов. Из рис. 59 видно, как следует применять эти правила, чтобы определить характер пове-



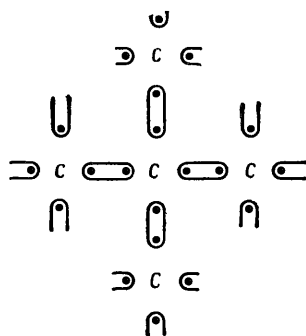
Р и с. 59. Заполненные электронные оболочки в атомах, образующих молекулы.



Р и с. 60. Образование соединения  $\text{NH}_3\text{BF}_3$  за счет донорно-акцепторной связи.

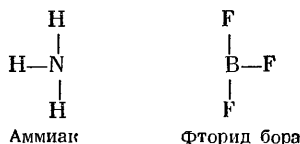
*а* — молекула аммиака и молекула фторида бора; *б* — молекула соединения.

Р и с. 61. Коллективизация электронов в алмазе.



дения атомов в хлористом натрии (поваренной соли), воде, газообразном хлоре, метане и углекислом газе.

Интересно, что, привлекая идею о коллективизации электронов, можно объяснить существование некоторых химических соединений, не подчиняющихся простым правилам валентности. Аммиак и фторид бора — примеры химических соединений, в которых азот и бор обнаруживают свойственную им валентность, равную трем:



Однако, соединяясь с молекулой фторида бора, молекула аммиака образует молекулу нового вещества, в котором и аммиак, и бор неожиданно обнаруживают валентность, равную четырем. Если изобразить эти молекулы согласно нашему правилу (рис. 60), становится ясным, почему возникает дополнительная связь. Во внешней оболочке атома бора в молекуле  $\text{BF}_3$  до полного заполнения не хватает двух электронов; в то же время у атома азота в молекуле  $\text{NH}_3$  имеются два «лишних» электрона, не участвующих в образовании связей в молекуле аммиака. Временно «одажживая» эту несвязанную пару электронов атому бора, молекула аммиака образует устойчивую связь с молекулой фторида бора.

Связь описанного выше типа называют иногда *донорно-акцепторной связью\**; атом азота является здесь доно-

\* В физике полупроводников термины «донор» и «акцептор» имеют другое содержание, хотя сходны по смыслу (см. гл. XIV о полупроводниках). — *Прим. ред.*

ром, отдающим коллективизированные электроны, атом бора — акцептором, принимающим их. Поскольку атом кислорода имеет во внешней оболочке лишь шесть электронов, азотные соединения типа аммиака часто присоединяют таким же способом кислород, образуя окислы.

Среди твердых тел коллективизация электронов в наиболее чистом виде проявляется у алмаза, где каждый атом углерода (валентность 4) все свои электроны «по-братски» делит с четырьмя своими ближайшими соседями (рис. 61). Каждый электрон внешней оболочки выполняет «двойную работу»; то же относится и к электронам каждого из соседей — все они охотно используют предоставленную им возможность побывать на дополнительной орбите.

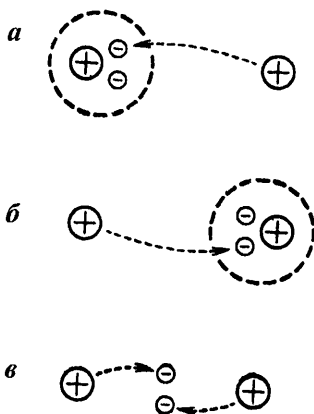
### Ковалентные связи

Большая стабильность двухатомной молекулы водорода и исключительная твердость кристалла алмаза говорят о том, что между парой атомов, коллективизировавших свои электроны, возникает очень сильное взаимное притяжение. Его физическую природу нетрудно понять, если присмотреться более внимательно к процессу коллективизации электронов.

Так, когда электрон в молекуле водорода из одного атома случайно «забредет» во второй атом, он найдет в нем незанятую орбиту во внешней оболочке и непродолжительное время будет обращаться по ней. Прежний владелец электрона имеет в это время положительный заряд, а его новый хозяин — суммарный отрицательный заряд, так что два атома притягиваются друг к другу подобно двум разноименным ионам. Второй электрон может вести себя точно таким же образом; знаки заряда обоих атомов в этом случае меняются на противоположные, но сила взаимодействия между ними остается силой притяжения.

Если бы оба электрона совершали такой переход одновременно, просто меняясь местами друг с другом, то ни один из атомов не приобретал бы суммарного электрического заряда. Но в процессе перехода от одного атома к другому оба электрона должны в течение короткого времени находиться между ними. В этот короткий промежуток оба атома получают суммарный положитель-

Р и с. 62. Формально возможные расположения электронов в молекуле водорода.



ный заряд, но тем не менее притягиваются друг к другу за счет взаимодействия с удвоенным отрицательным зарядом пары электронов, располагающейся между ними (рис. 62).

Вас может заинтересовать, какой вклад в силу притяжения дает каждая из конфигураций: ионного (рис. 62, а и б) и промежуточного (рис. 62, в) типов. Ответы на этот вопрос сильно расходились; несомненно, что для разных элементов ответы, вообще говоря, будут различны. Однако есть веские основания считать, что для водорода наибольший вклад дает именно такая конфигурация, которая представлена на рис. 62, в (называемая *ковалентной*).

### Одноэлектронная связь

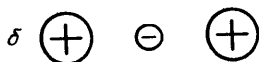
Свидетельство в пользу преобладания ковалентной конфигурации дает *ион молекулы водорода*. Ионом молекулы водорода называется молекула водорода, из которой удален один электрон, после чего оставшаяся часть молекулы приобретает положительный заряд. Эта часть представляет собой простейшую мыслимую «молекулу»: она состоит из двух ядер и одного электрона. Когда единственный электрон такой однократно ионизированной молекулы находится в одном из атомов, этот атом электрически нейтрален и не притягивает к себе другого. Когда же электрон находится между атомами, он притягивает к себе каждый из них, но делает это вдвое слабее, чем два электрона на его месте (рис. 63). И действительно, измеренные значения энергии, необходимые для разрыва иона молекулы водорода, примерно вдвое меньше соответствующей энергии для нейтральной молекулы водорода.





Р и с. 63. Молекулярный водород  $H_2$ .

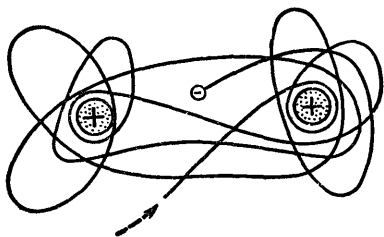
*a* - нейтральная молекула водорода;  
*b* - сѐ ион.



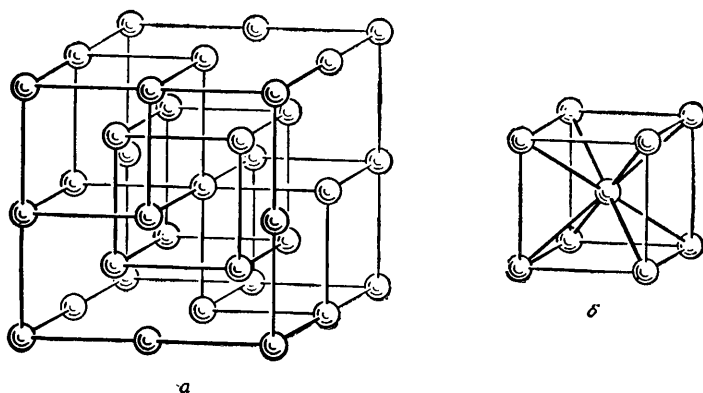
Следует предостеречь от слишком буквального толкования графических условных изображений, использованных в этой главе. Электрон никогда не «сидит» спокойно и неподвижно ни в одном из атомов, ни между ними. Он непрерывно движется по сложной орбите вокруг обоих атомов и делает это столь быстро, что значительно более тяжелые ядра просто не успевают следовать за изменениями направления электронного притяжения. Ядра реагируют лишь на среднюю силу, с которой электрон действует на них. А электроны связывают ядра в том случае, если пребывают большую часть времени именно между атомами, а не в каких-либо других положениях (рис. 64).

Связи между атомами, коллективизировавшими электроны, называются *ковалентными*, или *гомополярными*. Связь в ионе молекулы водорода относится к частному виду ковалентных связей, называемых *одноэлектронными*; аналогичная связь в молекуле водорода и в молекулах почти всех других химических соединений называется *парной электронной связью*.

Преобладание парных электронных связей иногда неверно интерпретировалось как появление некой таинственной силы, которая проявляется лишь при спаривании электронов. Но существование иона молекулы водорода рассеивает эту тайну; оно показывает, что если элект-



Р и с. 64. Воображаемые траектории электрона при образовании связи в молекуле из двух атомов.



Р и с. 65. Расположение атомов в кристалле натрия.  
 а — модель решетки; б — элементарная ячейка.

ронов стало вдвое меньше, как в случае парной электронной связи, то и величина самой связи уменьшилась примерно вдвое. Парные электронные связи встречаются чаще, чем одинарные, по той простой причине, что обычно имеется достаточно электронов, способных обеспечить парные связи (если только атомы предоставляют электронам для этого подходящие незанятые орбиты).

### Металлическая связь

Изучение иона молекулы водорода важно еще и потому, что оно готовит почву для понимания связи между атомами в твердых металлах. В ионе молекулы водорода каждый из атомов предлагает электрону две возможные орбиты во внешней оболочке. Если бы атомы коллективизировали два электрона, были бы использованы обе возможности, однако в системе имеется всего один электрон. Атомы твердых металлов обеспечивают еще больший перевес числа возможных орбит над числом электронов, способных занимать их. Например, натрий образует металлические кристаллы со структурой, изображенной на рис. 65. У каждого атома натрия имеется по восемь ближайших соседей — в точности таких же, как и он сам. Поскольку во внешней оболочке атома натрия всего один электрон, то в наборе таких атомов-соседей имеется гораздо больше возможных орбит, чем способных к коллек-

тивизации электронов. Поэтому связи в ионе молекулы водорода и в металлах часто называют *ненасыщенными электронными связями*.

Простой арифметический расчет помогает уточнить понятие насыщенной электронной связи. Прежде всего предположим, что каждый атом пытается установить связь с каждым из своих ближайших соседей. Сосчитаем теперь число связей, имеющих в такой структуре, в расчете на один атом. Наконец, сосчитаем также число электронов, приходящихся на одну связь. Если это число меньше двух, то электронная «недостаточность» равна разности между двумя и этим числом, само же это число можно называть *заполненностью связи* электронами.

Например, в алмазе каждый атом углерода имеет четырех соседей. Каждая связь включает пару соседей, и, следовательно, в расчете на атом имеются две связи. Каждый атом содержит во внешней незаполненной оболочке по 4 валентных электрона. Поскольку на каждый атом приходится по 4 электрона и по 2 связи, то на каждую связь приходится по 2 валентных электрона, а это как раз то число, при котором можно говорить о насыщении электронной связи. С другой стороны, в кристалле металлического натрия имеются 8 соседей и всего лишь один валентный электрон в расчете на атом. Таким образом, четырем связям в расчете на атом соответствует по  $\frac{1}{4}$  электрона в расчете на связь, то есть электронная недостаточность по определению составляет  $2 - \frac{1}{4} = 1\frac{3}{4}$  на связь.

Тот факт, что электроны в металле способны свободно перемещаться от атома к атому, объясняет высокую электропроводность металлов. Металлы являются электронными проводниками; это значит, что они проводят электрический ток за счет движения почти свободных электронов, и в этом отношении металлы отличаются от растворов солей, проводящих ток за счет перемещения свободных ионов. В твердой соли ионы свободно перемещаться не могут, поскольку они гораздо более массивны, чем электроны, и крепко связаны между собой — поэтому кристалл соли является диэлектриком (изолятором). Но в расплавленной соли ионы смогут перемещаться с места на место и расплав станет хорошим ионным проводником.

Свобода передвижения электронов в металле делает их до известной степени похожими на хаотически движущ-

щиеся в сосуде атомы газа. Но между газом атомов и электронным газом в металле существуют два резких различия.

Во-первых, электронный газ обычно заключен в гораздо меньшей области пространства, чем газ атомов. В металлическом натрии на каждый атом приходится один свободный электрон, поэтому полное число электронов в данном объеме такое же, как и число атомов. Это равносильно тому, что плотность электронного газа в  $10^3$  раз выше, чем нормальная плотность газа атомов.

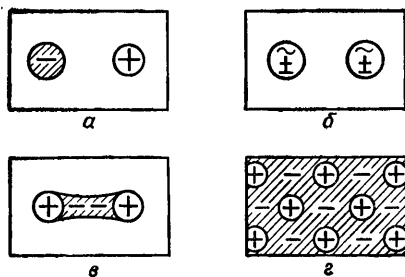
Во-вторых, электрон в отличие от атома в газе несет отрицательный электрический заряд. Все электроны взаимно отталкивают друг друга, стараясь не сталкиваться при своем движении; они навсегда покинули свои «родные» атомы, превратив их тем самым в положительные ионы. Однако электростатическое притяжение между этими ионами и электронным газом перевешивает взаимное отталкивание электронов и удерживает, таким образом, весь ансамбль.

Наконец, существует и третье важное различие между электронным и атомным газом, которое, пожалуй, важнее первых двух, но его объяснение придется отложить до обсуждения современной теории поведения электронов.

### Смешанные связи

На протяжении последних двух глав мы убедились, что четыре предельных случая межатомной или межмолекулярной связи в твердых телах могут быть объяснены с помощью сил притяжения между электрическими зарядами противоположного знака. Иногда бывает полезно дать простую наглядную модель для этих предельных случаев; рис. 66 помогает получить представление об ионной (рис. 66, *a*), вандерваальсовой (рис. 66, *б*), ковалентной (рис. 66, *в*) и металлической (рис. 66, *г*) связи (точный физический смысл этих условных изображений разъяснен в гл. VI и VII).

Любой из указанных типов связи только в редких случаях встречается в чистом виде: обычно связь между атомами в твердом теле представляет собой смесь (комбинацию) различных типов связи. Например, в межатомном притяжении почти всегда содержится вклад от сил Ван дер Ваальса. Внутренняя — самая близкая к ядру —



Р и с. 66. Предельные случаи межатомной связи.  
 а — ионная связь; б — вандерваальсова связь; в — ковалентная связь; г — металлическая связь.

оболочка любого атома (кроме атома водорода) целиком заполнена (двумя электронами). Двигаясь вдоль периодической системы, мы обнаружим, что все больше оболочек оказывается целиком заполненными. Это означает, что во внутренних оболочках таких атомов есть группы электронов, которые не принимают участия ни в ионной, ни в ковалентной, ни в металлической связи. Но эти «спрятанные в глубине» электроны создают флуктуирующий дипольный момент, приводящий к взаимодействию с таким же дипольным моментом соседних атомов. Только во взаимодействии атомов водорода, не имеющих внутренних электронов, силы притяжения Ван дер Ваальса отсутствуют и атомы водорода связываются друг с другом в молекулу иными способами.

Но при объединении двух атомов водорода в молекулу это свойство теряется. В молекуле водорода, как и в атоме гелия, два электрона «привязаны» к двум положительным зарядам (ядрам). Флуктуирующие дипольные моменты молекул водорода создают силы притяжения, которые при низких температурах связывают молекулы водорода как в жидком, так и в твердом состоянии.

Однако в случае сильной связи гораздо более важное значение, чем примесь вандерваальсова притяжения, имеет наложение ионного, ковалентного и металлического взаимодействий. Например, при ковалентной связи между атомами двух различных элементов коллективизированная пара электронов обычно распределена между атомами неравномерно; иначе говоря, электроны могут проводить большую часть времени ближе к одному атому, чем к дру-

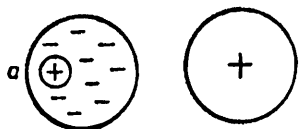
тому, принося тем самым ионный вклад в ковалентную связь.

Рассматривая вновь периодическую таблицу, вы можете заметить, что в некоторых случаях смешанная ионно-ковалентная связь возникает обязательно. Натрий и хлор — элементы, занимающие в таблице соответственно крайнее левое и крайнее правое положения, — обладают ионной связью. Атомы углерода — элементы из центра периодической таблицы — соединяются друг с другом посредством ковалентной связи. Атомы типа магния и серы, находящиеся на «полпути» к левому и правому краям таблицы, обнаруживают смешанную связь; точнее, атомы магния не отдают полностью двух своих внешних электронов атомам серы и к ионной связи примешивается значительная доля ковалентной.

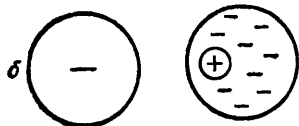
Переход от ионной к ковалентной связи между атомами с приближением к середине периодической таблицы можно просто объяснить с помощью электростатических сил. Например, атом серы, принимая один дополнительный электрон, приобретает отрицательный заряд и отталкивает от себя второй электрон, «потерянный» ионом магния. В свою очередь ион магния, теряя электрон, удваивает свой положительный заряд, а следовательно, и силу, притягивающую отданный электрон обратно. Таким образом, хотя формально заряд каждого иона может превышать единицу, эти ионы редко ведут себя подобно сферическим зарядам: электроны «блуждают» между отрицательными и положительными ионами, тем самым деформируя их и уменьшая эффективный заряд.

### Поляризационные силы

Хотя положительный ион и не может полностью «отобрать» электрон у отрицательного, он все же довольно сильно притягивает к себе электронное облако. Это притяжение искажает форму орбит электронов по сравнению со случаем изолированного атома; электронное облако в целом слегка сдвигается в направлении положительного иона. В результате отрицательный ион, кроме электрического заряда, приобретает еще и дипольный момент. В отличие от флуктуирующих диполей, ответственных за силы притяжения Ван дер Ваальса, моменты индуцированных диполей «закреплены» вдоль линии, соединяющей ионы.



Р и с. 67. Два противоположно заряженных иона (*a* и *б*) взаимно индуцируют друг у друга дипольные моменты (*e*).



В этом случае говорят, что положительный ион *поляризовал* отрицательный ион.

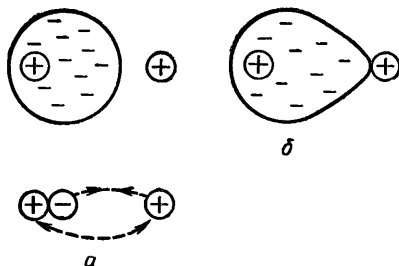


Точно так же и отрицательный ион поляризует положительный, отталкивая его электронное облако. На рис. 67 показано направление индуцированных диполей обоих ионов

Сравнивая рис. 67 с рис. 54, *a*, легко заметить, что сила взаимодействия между индуцированными диполями добавляется к силе электростатического (кулоновского) притяжения между ионами.

Среди всех положительных ионов особое место занимает ион водорода. Когда атом водорода отдает свой единственный электрон другому атому, превращая его в отрицательный ион, в самом ионе водорода остается лишь «голый» протон, не окруженный электронным облаком. По этой причине ион водорода не может быть поляризован отрицательным ионом, однако обратное воздействие по-прежнему происходит. В итоге к силам электростатического притяжения между ионами добавляется еще и сила ион-дипольного взаимодействия, схематично изображенная на рис. 68, *a*.

Разумеется, притяжение ион — диполь возникает вообще всегда, когда один ион поляризует другой, так что водород в этом смысле не представляет собой исключения. Однако при участии водорода силы ионно-дипольных связей достигают особенно больших значений. Размеры протона — простейшего положительного иона — много меньше размеров других ионов, удерживающих электроны; поэтому протон может гораздо ближе подойти к отрицательному иону и поляризовать его значительно эффективнее (рис. 68, *б*). Возникает очень сильное искажение электронного облака отрицательного иона, которое почти



Р и с. 68. Схема, иллюстрирующая ион-дипольное взаимодействие.

*a* — атомный диполь (электронное облако смещено направо) взаимодействует с соседним положительным ионом (справа); *b* — положительный ион водорода (протон) индуцирует диполь на соседнем атоме (слева).

неотлично от случая коллективизации электронов между водородом и другим атомом.

Положительные ионы могут поляризовать не только отрицательные ионы, но также и нейтральные атомы, и здесь вновь протоны оказываются наиболее действенными. Маленький протон может тесно сблизить два атома: находясь между ними, он поляризует оба атома, и возникшие индуцированные диполи притягиваются друг к другу. В этом случае говорят, что между атомами возникла *водородная связь*. В частности, такая связь устанавливается и между атомами кислорода; например, в кристаллах льда и сахара атомы, несомненно, скреплены именно водородными связями.

Вообще изучение кристаллических твердых тел составляет много прекрасных примеров различных типов связей, рассмотренных в этой главе. Как мы увидим далее, типы межатомных связей сильно влияют и на характер упорядочения атомов в кристалле.



## СТРУКТУРЫ

*Так как каждое твердое вещество  
содержит кристаллические элементы,  
а многие из них  
являются совокупностью кристаллов,  
то понятно,  
каким образом строение этих кристаллов  
часто позволяет объяснить  
различные свойства вещества.*

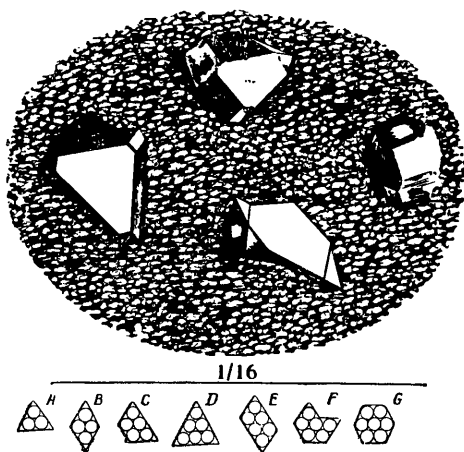
УИЛЬЯМ БРЭГГ

---

Проще всего рассуждать таким образом. Если твердое тело состоит из атомов одного типа, то сам факт его твердости говорит о том, что все атомы притягивают друг друга. Можно ожидать, что каждый из них соберет вокруг себя столько соседей, сколько сможет. Если форма атомов напоминает сферическую, то их расположение в твердом теле должно быть таким же, какое принимают одинаковые шары при наиболее плотном способе укладки.

В 1665 году Роберт Гук в книге «Микрография» привел наглядное сравнение формы кристаллов квасцов с формой фигур из плотно уложенных шаров (рис. 69). На основании этого сравнения, проделанного в трех измерениях, Гук отметил, что форма правильного тетраэдра, часто принимаемая кристаллами квасцов, может быть обусловлена плотным расположением шаров, когда каждый шар лежит на трех других шарах, причем все они касаются друг друга

Конечно, такое рассуждение не объясняет расположения атомов в столь сложном кристалле, как квасцы, — ведь элементарная ячейка квасцов насчитывает не менее 192 атомов. Вообще говоря, определение структуры кристаллов с помощью рентгеновских лучей подтверждает лишь те теоретические гипотезы, в основу которых поло-



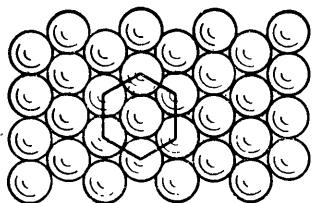
Р и с. 69. Кристаллы квасцов и схемы плотной упаковки шаров (по Гуку).

жены многие факторы, в первую очередь размеры и форма молекул и типы связи. Однако, если бы Гук применил свой подход к кристаллу металлической меди, он оказался бы прав.

### Плотная упаковка шаров

Кристаллы, состоящие из атомов одного элемента, часто и в самом деле обнаруживают плотноупакованные расположения атомов, напоминающие те, что предсказал Гук. Можно ожидать появления таких структур во всех случаях, когда межатомные силы не зависят от направления, так что каждый атом притягивает любого из своих соседей одинаковым образом. Например, описанные в гл. VI силы Ван дер Ваальса, действующие между атомами благородных газов (таких, как неон или аргон), при низких температурах соединяют эти атомы в плотноупакованные структуры.

Иногда целая молекула ведет себя подобно сферическому атому. Молекулы метана состоят из атомов углерода, каждый из которых связан ковалентной связью с четырьмя атомами водорода (см. рис. 59). Эти молекулы по форме близки к сферическим; они образуют плотноупа-

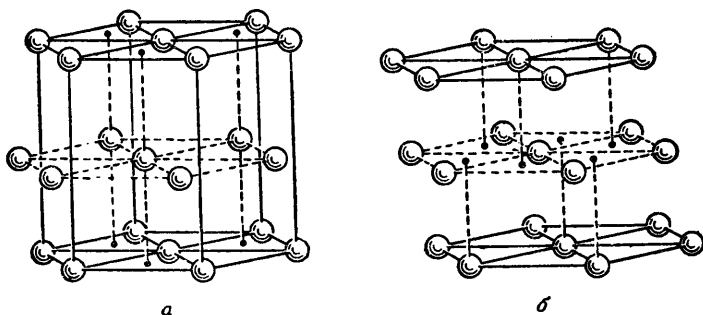


Р и с. 70. Слой плотно упакованных шаров.

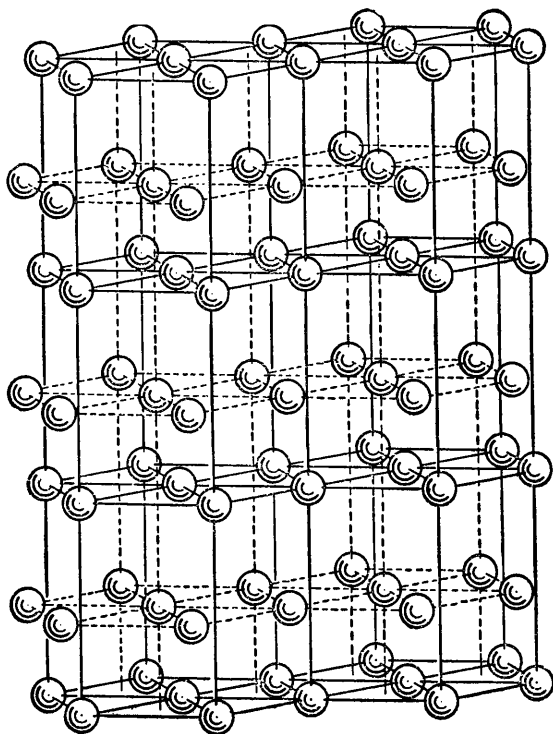
кованную структуру, связанную воедино вандерваальсовыми силами притяжения, действующими между молекулами (но не между атомами молекулы).

Многие из обычных металлов (такие, как магний и медь) кристаллизуются также в плотноупакованные структуры. В этих случаях отрицательно заряженный электронный газ сближает положительно заряженные ионы металла на максимально близкое расстояние. Однако, хотя обе структуры — магния и меди — являются плотноупакованными, все же расположения атомов в этих кристаллах отличаются друг от друга; дело в том, что уложить шары плотно и в строгом порядке можно по-разному. Чтобы разобраться, как именно осуществить эту укладку, попробуем прежде всего плотно упаковать шары на плоскости в двух измерениях, а затем посмотрим, как эти слои могут накладываться друг на друга. На плоскости в двух измерениях способ плотной упаковки одинаковых шаров единственный: шары располагаются так, как это показано (вид сверху) на рис. 70 (каждый шар касается шести других). Когда на такой слой шаров накладывается другой такой же слой, каждый шар нового слоя попадает в треугольную выемку, образованную тремя шарами первого слоя, и приобретает таким образом еще троих соседей. Если теперь еще один слой, то все шары первого слоя будут полностью «утоплены», и при этом каждый из них будет касаться двенадцати ближайших соседей (шесть — из «своего» слоя и по три из верхнего и нижнего).

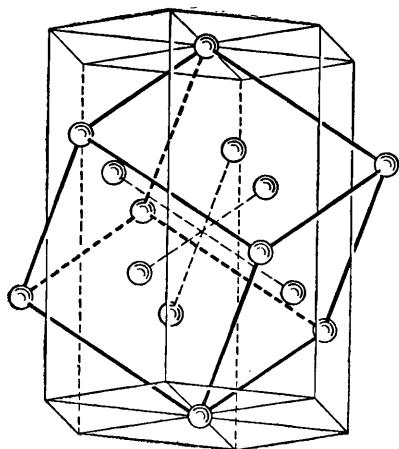
Однако третий слой можно добавить двумя способами. При одном из них (рис. 71, а) шары в двух наружных слоях этого «слоеного пирога» находятся в точности один под другим, при другом (рис. 71, б) располагаются иначе. Продолжив «кладку» согласно первому способу, мы получим расположение атомов, характерное для магния, которое обычно называют *гексагональным плотноупакованным*



Р и с. 71. Гексагональная (а) и кубическая (б) плотная упаковка.



Р и с. 72. Гексагональная плотная упаковка (та же, что и на рис. 71, а, но в большем масштабе).



Р и с. 73. Кубическая элементарная ячейка меди (гранецентрированная кубическая структура).

(рис. 72). Напротив, при втором способе мы получаем характерное для меди расположение атомов; здесь в качестве элементарной ячейки можно выбрать куб (рис. 73). Такой выбор элементарной ячейки

обусловил обычное для этой структуры наименование: *гранецентрированная кубическая* (ГЦК).

Эти две структуры (иногда с небольшими отклонениями) описывают расположение атомов в очень многих металлах (см. таблицу). В ряде других металлов атомы расположены, как изображено на рис. 65; название такой структуры — *объемноцентрированная кубическая* (ОЦК) — подсказано опять-таки видом элементарной ячейки.

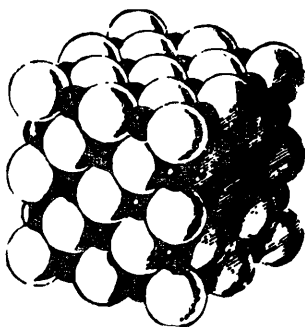
#### Кристаллическая структура некоторых металлов

Гексагональная плотноупакованная	Гранецентрированная кубическая	Объемноцентрированная кубическая
Бериллий	Алюминий	Хром
Титан	Кальций	Железо
Кадмий	Медь	Литий
Кобальт	Золото	Молибден
Магний	Свинец	Натрий
Таллий	Платина	Калий
Цинк	Серебро	Вольфрам

В объемноцентрированном кубическом кристалле каждый атом имеет только 8 ближайших соседей, а не 12, как

Р и с. 74. Модель структуры хлористого натрия (по Барлоу).

Черные шары — атомы натрия; светлые шары — атомы хлора.



в гранецентрированном; следовательно, эта структура не является плотноупакованной. Поскольку плотная упаковка, как мы видели, характерна для чисто металлической (ненаправленной) связи, можно предположить, что в металлах с объемноцентрированной кристаллической решеткой к металлической связи примешивается небольшая доля связи ковалентной. По-видимому, электронный газ обнаруживает тенденцию к сосредоточению вдоль линий, соединяющих атомы и проходящих под определенным углом друг к другу.

### Сферические ионы

Размышляя о кристаллах, состоящих из разных видов атомов, Уильям Барлоу более 70 лет назад предположил, что атомы хлористого натрия расположены так, как показано на рис. 74. Против такой картины выдвигались возражения, которые сводились к тому, что структура Барлоу не соответствует хлористому натрию, так как атомы в ней не объединены в двухатомные молекулы. Однако изучение поваренной соли с помощью рентгеновских лучей подтвердило правоту Барлоу: структура этого вещества в твердом состоянии показывает, что его атомы не объединены в молекулы.

В гл. VI структура поваренной соли использовалась для обоснования идеи о том, что атомы натрия и хлора в кристаллах этого вещества фактически являются ионами, несущими суммарный заряд. Каждый ион натрия окружает себя шестью ионами хлора, а каждый ион хлора — шестью ионами натрия; каждый ион притягивает своего соседа совершенно одинаковым образом. И действительно, молекулы, содержащие по одному атому каждого типа, являются большой редкостью; они встречаются, по-види-

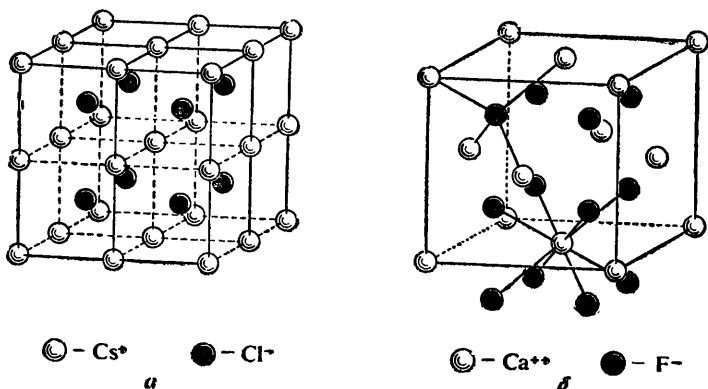
тому, лишь в газообразном хлористом натрии, образованном при высоких температурах.

Согласно построенной Барлоу картине, в кристалле поваренной соли ионы одного из элементов по размеру больше, чем ионы другого элемента. Сегодня нам известно, что ионы хлора действительно крупнее ионов натрия. Когда атом хлора, приобретая один лишний электрон, становится ионом, избыточный отрицательный заряд расталкивает все уже имеющиеся в атоме электроны. Стремясь уйти от добавленного электрона подальше, остальные электроны «захватывают» больше места, и атом хлора расширяется; атом натрия сокращается в размерах по обратной причине: становясь положительным ионом, он теряет электрон и его электронная оболочка стягивается.

Барлоу расположил шары, представляющие большие по размеру атомы, так, что они соприкасались друг с другом; по-видимому, это верно и для ионов хлора в хлористом натрии. Заметим, что отсюда сразу следует необходимость их плотной упаковки типа гранецентрированной кубической. Интересно сопоставить этот факт с тем, что во многих металлах атомы плотно упакованы именно таким способом. В этих металлах отрицательно заряженные свободные электроны связывают друг с другом значительно большие по размеру положительно заряженные ионы; в то же время в хлористом натрии положительно заряженные ионы скрепляют превосходящие по размеру отрицательные ионы в плотноупакованной структуре.

Но с приближением размеров положительных ионов к размерам отрицательных аналогия между плотным упорядочением отрицательных ионов в соли и положительных ионов в металлах нарушается. Рост размеров положительного иона позволяет ему собрать вокруг себя больше отрицательных ионов, и в результате в качестве своих ближайших соседей он приобретает 8 ионов (вместо 6). Расположение ионов становится таким, какое изображено на рис. 75, а, — оно носит название *структуры хлористого цезия* (по названию одного из веществ, для которых характерно такое расположение).

Структуры хлористого натрия и хлористого цезия встречаются только в кристаллах веществ, содержащих атомы двух элементов в равных пропорциях. Если валентности двух элементов различны, то будут различны и от-



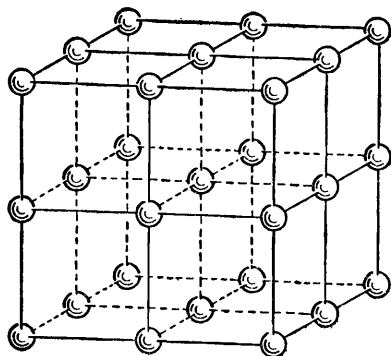
Р и с. 75. Структура хлористого цезия (а) и флюорита (б).

носительные количества ионов в кристалле. Например, формула минерала флюорита  $\text{CaF}_2$  (фтористый кальций) означает, что у каждого иона кальция должно быть вдвое больше соседей — ионов фтора, чем у каждого иона фтора соседей — ионов кальция. Структура, изображенная на рис. 75, б, обеспечивает каждому иону кальция восемь соседей — ионов фтора, расположенных в вершинах куба (в центре куба — ион кальция), а каждому иону фтора — четыре соседа — атома кальция, расположенных в вершинах правильного тетраэдра.

Описав расположение ионов в кристалле флюорита, мы получаем широко используемый способ наглядного изображения сложных кристаллических структур. Часто бывает полезно представлять себе сложную структуру, или, как ее часто называют, *решетку*, построенную из простых субструктур — *подрешеток*. Каждая подрешетка состоит из атомов какого-либо одного элемента или, возможно, из группы атомов, постоянно связанных друг с другом. Тогда структуру в целом можно описывать как совокупность «вставленных» одна в другую подрешеток.

Например, на рис. 74 вы уже видели, что ионы хлора в кристалле поваренной соли плотно упакованы в гранцентрированной кубической решетке. Можно представить себе всю структуру хлористого натрия построенной из двух взаимопроникающих гранцентрированных кубических решеток; одна состоит из ионов хлора, другая —





Р и с. 76. Простая кубическая решетка.

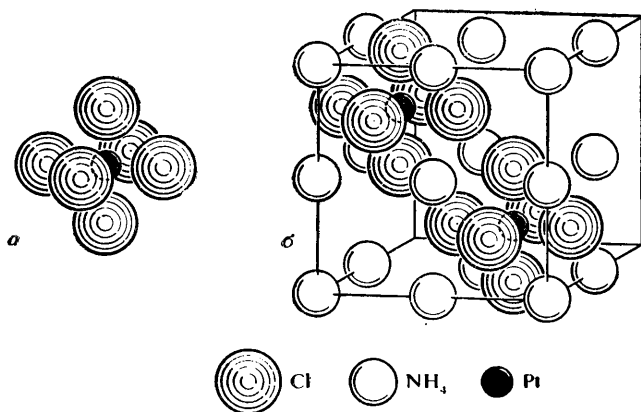
из ионов натрия. Структура хлористого цезия состоит из двух взаимопроникающих простых кубических подрешеток типа приведенных на рис. 76. В структуре флюорита простая

кубическая подрешетка ионов фтора вставлена в гранцентрированную кубическую подрешетку ионов кальция.

### Форма ионов

Если ионы, составляющие кристалл, построены более чем из одного атома, их форма может отличаться от сферической. В этом случае атомная структура может обладать меньшей (более низкой) симметрией, чем в случае сферических ионов: при формировании структуры влияние формы ионов конкурирует с силами взаимного притяжения и отталкивания между ними.

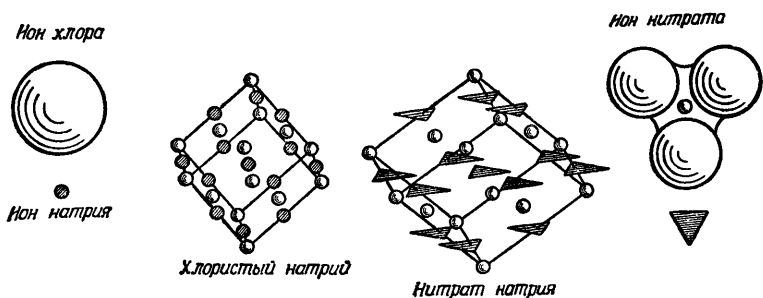
Разумеется, форма иона может быть настолько близка к сферической, что он ведет себя в точности так же, как заряженный шар. Например, ион аммония ( $\text{NH}_4^+$ ) состоит из четырех атомов водорода, плотно связанных ковалентными связями с одним атомом азота. Но атомы водорода столь малы, что на сферическом ионе они образуют лишь маленькие выступы, направленные к четырем вершинам правильного тетраэдра. Такие ионы очень напоминают молекулы метана; последние образуют такие же плотноупакованные кристаллы, как если бы они были шарами. Ион аммония в принципе отличается от молекулы метана наличием положительного электрического заряда. Размер этого иона примерно равен размеру иона калия, и образуемые им соли очень похожи по свойствам на соли калия.



Р и с. 77. Ионы хлороплатината (а), образующие сложное соединение (б) с ионами аммония.

Иногда форма иона сильно отличается от сферической, но тем не менее она обладает достаточно высокой симметрией для того, чтобы образовать кристаллические структуры, свойственные сферическим ионам. В отрицательном ионе хлороплатината  $\text{PtCl}_6^{2-}$ , изображенном на рис. 77, а, шесть атомов хлора окружают атом платины, располагаясь по вершинам правильного октаэдра. Соединяясь с положительными ионами аммония  $\text{NH}_4^+$ , сложный ион нового вещества образует структуру, очень точно соответствующую изображенной на рис. 77, б. Эту структуру можно рассматривать как структуру флюорита, в которой ионы аммония заменяют ионы фтора, а ионы хлороплатината — ионы кальция (правда, знаки электрических зарядов ионов будут обратными)

Если ионы обладают более низкой симметрией, образованные ими структуры можно рассматривать как искажения хорошо известных структур. Например, ион нитрата  $\text{NO}_3^-$  состоит из трех атомов кислорода, связанных с атомом азота. Атомы кислорода располагаются по вершинам равностороннего треугольника, в центре которого находится атом азота. В нитрате натрия  $\text{NaNO}_3$  ионы натрия и нитрата занимают положения, сходные с положениями ионов в хлористом натрии (рис 78). Плоскости, образованные треугольными ионами нитрата, параллельны друг другу; эти ионы как бы растягивают кристаллические



Р и с. 78. Структура хлористого натрия и нитрата натрия.

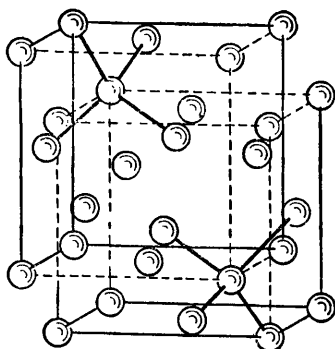
плоскости, так что нитрат натрия кристаллизуется в ромбоэдрической структуре, тогда как хлористый натрий — в кубической.

В минерале кальците ( $\text{CaCO}_3$  — карбонат кальция), входящем основной составной частью в такие известные материалы, как мел, известняк и мрамор, карбонат кальция принимает такую же структуру, как нитрат натрия. Роль иона натрия в этой структуре играет ион кальция, роль иона нитрата — ион карбоната. Сходство структур определяет и сходство свойств этих веществ. Это случай противоположный случаю алмаза и графита; оказывается, что два твердых тела различного состава могут обладать сходными свойствами, приняв одинаковую структуру; в то же время два твердых тела одинакового химического состава могут образовать различные структуры.

### Тетраэдрическая связь

В рассмотренных примерах — благородные газы, металлы, совокупности ионов — мы представляли себе образование кристаллической структуры как результат действия сил взаимного притяжения или отталкивания между входящими в эту структуру компонентами; радиус действия этих сил мы считали неограниченным. Для вандерваальсовых и межионных сил не существует предпочтительных направлений действия; для них не существует также предельного числа атомов, на которые они могут действовать. Но в металлах, подобном железу, объемноцентрированная кубическая структура свидетель-

Р и с. 79. Структура алмаза (сравните с рис. 22, а), построенная из двух взаимопроникающих гранцентрированных кубических решеток (см. рис. 73).

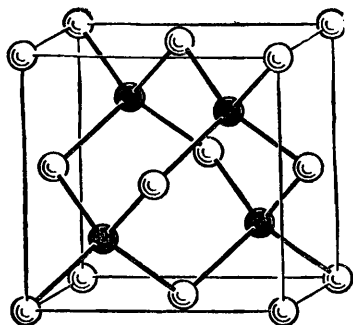


ствует о том, что к металлической связи добавляется доля направленных связей, ограничивающая число ближайших соседей для каждого атома. А в таких сложных ионах, как ион нитрата,

силы взаимодействия очень сильно зависят от направления, что придает иону его характерную форму.

Ковалентные связи (число которых ограничено), зависящие от направления в пространстве, как раз и определяют атомные упорядочения указанного типа. Ярким примером кристалла, целиком построенного на ковалентных связях, является алмаз. У каждого атома углерода имеются только четыре ближайших соседа, жестко закрепленных в вершинах правильного тетраэдра (эта структура изображена на рис. 22, а). Ясно, что если бы все атомы притягивались друг к другу совершенно одинаково, то у каждого из них появилось бы больше соседей. Структуру алмаза удобнее рассматривать как систему связей, а не как собрание шаров; эта система связей «диктует» атомам порядок расположения, при котором остается много пустого места.

Сама физическая природа коллективизации электронов создает сильную зависимость ковалентных связей от направлений. Когда кругом имеются другие атомы, доступные коллективизированным электронам в атоме углерода, орбиты этих электронов стремятся расположиться цепочкой, вытянувшись вдоль тетраэдрических направлений. Таким образом, именно коллективизированные электроны принуждают своих бывших владельцев занять тетраэдрические положения. По этой же причине кремний и германий — элементы, стоящие за углеродом в четвертой группе периодической таблицы, — также образуют кристаллы со структурой алмаза.



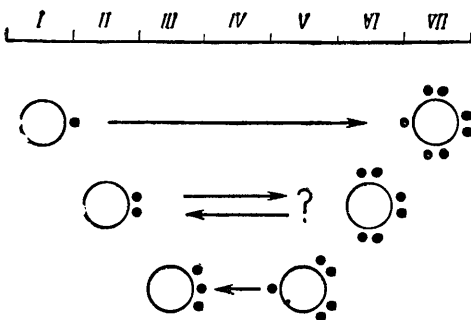
Р и с. 80. Структура цинковой обманки — нитрида бора.

Из рис. 79 ясно видно, что структуру алмаза можно рассматривать как две взаимопроникающие гранецентрированные кубические подрешетки. Эти подрешетки сдвинуты относительно друг друга вдоль *объемной диагонали* —

линии, связывающей противоположные вершины кубической элементарной ячейки. Существует много веществ, кристаллы которых можно трактовать как совокупность двух подрешеток, занятых атомами различных элементов, но очень сходных друг с другом по типу упорядочения.

Например, в нитриде бора  $\text{BN}_4$  каждый атом бора окружен четырьмя атомами азота, занимающими тетраэдрические положения; точно такая же конфигурация из атомов бора окружает каждый атом азота (рис. 80). Структура нитрида бора — еще один пример структуры, построенной на донорно-акцепторной связи между азотом и бором (эта связь описана в гл. VII) и полностью аналогичной структуре молекулы аммония и фторида бора. В каждом из этих случаев можно считать, что атом азота теряет один электрон и отдает его атому бора; при этом атом азота заряжается положительно, а атом бора — отрицательно. После такого перехода у обоих ионов в самой верхней заполненной оболочке находится по четыре электрона; эти электроны коллективизированы ионами азота и бора совершенно так же, как электроны атомов углерода в алмазе. Таким образом, каждая связь между бором и азотом содержит как ионный, так и ковалентный компоненты.

Точно так же образуются кристаллы арсенида галлия  $\text{GaAs}$  и антимонида индия  $\text{InSb}$ , имеющие структуру нитрида бора. Подобные соединения называются *соединениями типа  $A_{III}B_V$*  из-за того, что составляющие их элемен-



Р и с. 81. Переходы электронов при образовании сложного соединения из элементов различных групп периодической системы.

ты принадлежат к III и V группам периодической системы\*. Кристаллическая структура этих веществ аналогична структуре кремния и германия (из IV группы). Как обычно, сходство структуры обуславливает и сходство физических свойств подобных соединений; в частности, все они находят применение в качестве полупроводниковых материалов (см. гл. XIII).

Что произойдет, если мы отойдем еще дальше от середины периодической таблицы и образуем *соединения типа*  $A_{II}B_{VI}$ ? Здесь возникает неопределенность, и ее легче понять, сделав следующий шаг — к соединениям типа  $A_I B_{VII}$ . Мы уже видели, что соединения типа  $A_I B_{VII}$  принимают структуру хлористого натрия или хлористого цезия в силу сферической формы ионов и ненаправленных сил взаимодействия между ними. Как и в соединениях типа  $A_{III}B_V$ , один элемент теряет электрон, а другой элемент принимает его. Однако, как показано на рис. 81, в этих двух классах соединений передаваемый электрон «пересекает» периодическую таблицу элементов в противоположных направлениях, а отсюда и различие в свойствах этих соединений.

Какой способ перехода предпочтут электроны при образовании соединений типа  $A_{II}B_{VI}$ ? Оказывается, в разных случаях этот переход совершается по-разному.

\* Такое обозначение получило распространение в физике полупроводников и применяется для полупроводниковых материалов. В прочих случаях оно употребляется редко; химики обходятся без специального обозначения. — *Прим. ред.*

Например, окись магния образует ионные кристаллы со структурой хлористого натрия (см. рис. 74), то есть электроны «идут» по периодической таблице слева направо. Напротив, сульфид цинка  $ZnS$  кристаллизуется в минерал сфалерит со структурой нитрида бора (см. рис. 81), и здесь электроны переходят справа налево. Но какой бы путь ни избрали электроны, во всех случаях образуются дважды заряженные ионы, которые стремятся вернуть электроны «своим» атомам. В результате ионы «владеют» коллективизированными парами электронов на несколько разных правах, так что эффективный заряд каждого иона меньше двух (в единицах заряда электрона).

## Минералы

Замечательная способность атомов углерода устанавливать друг с другом сильные ковалентные связи (наиболее ярко эта способность проявляется у алмаза) приводит к разнообразию органических соединений. Каждая молекула этих веществ построена на «скелете» из атомов углерода, тесно связанных между собой и образующих кольца или разветвленные цепочки. Даже кремний — ближайший аналог углерода в периодической системе — не может соперничать с ним по способности образовывать длинные молекулы на основе разнообразных устойчивых «скелетов».

Однако кремний имеет другое почти столь же необычное свойство. Его атомы могут устанавливать друг с другом не прямую связь, а через кислородный «мостик»; эти связи, многократно повторяясь, образуют огромное число различных структур. Связь  $Si-O-Si$  играет почти такую же роль в построении «скелетов» молекул неорганического мира, как связь  $C-C$  в органическом, «живом» мире.

Аналогия между органическими и неорганическими связями особенно ясна в минерале кристобалите — одной из многих кристаллических форм двуокиси кремния (рис. 82). В этом минерале атомы кремния занимают места атомов углерода в структуре алмаза, а на полпути между каждой парой атомов кремния располагается атом кислорода. Иначе говоря, атомы кислорода занимают узлы, приходящиеся на середину каждой связи в структуре ал-





маза. Каждая связь типа C—C в структуре алмаза замещается связью Si—O—Si в структуре кристобалита.

Можно рассматривать атомы кремния как находящиеся в центре правильного тетраэдра, вершины которого заняты атомами кислорода. При образовании кристобалита тетраэдры  $\text{SiO}_4$  соединяются друг с другом, коллективизируя атомы кислорода, находящиеся в вершинах тетраэдров (рис. 83). Здесь как раз и лежит ключ к анализу структуры чрезвычайно разнообразных минералов на основе кремния. Кремниевые «скелеты» этих минералов обычно образуются из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , связанных друг с другом так, что атомы кислорода в некоторых вершинах оказываются коллективизированными.

Рассматривая в этих минералах упорядочение атомов других элементов, полезно сравнить кремниевые скелеты с соответствующими углеродными скелетами в органических веществах. На рис. 84 изображена простая цепочка связанных атомов углерода и аналогичная цепочка кремниевых тетраэдров. При образовании органического соединения углеродная цепочка замыкается, устанавливая ковалентные связи с другими атомами, которые обладают неспаренными электронами. Если это оказываются атомы водорода, то полученное вещество представляет собой соевременный пластик — политен.

С другой стороны, при образовании некоторых минералов кремниевая цепочка замыкается, устанавливая ионные связи с атомами металла, отдающими свои электроны кислородным атомам цепочки. Каждый блок  $\text{SiO}_4$  в цепочке может, таким образом, принять два электрона. Положительно заряженные ионы металла распределяются затем среди отрицательно заряженных кремниевых цепочек наиболее выгодным с точки зрения размеров ионов и сил взаимодействия между ними способом. Например, в минерале диопсиде ионы металла поставляют атомы кальция и магния, присутствующие в равном числе.

Часто силикатные тетраэдры связаны в кольца или полосы, а не в цепочки. Например, в минерале бенитоите тетраэдры образуют кольца из трех частей и к каждому кольцу присоединяется ион бария и ион титана. В берилле кольцо состоит из шести тетраэдров, к которым присоединяется по три иона бериллия и по два иона алюминия.

Очевидно, что столь резкое отличие мягких кристаллов органических соединений с низкой точкой плавления

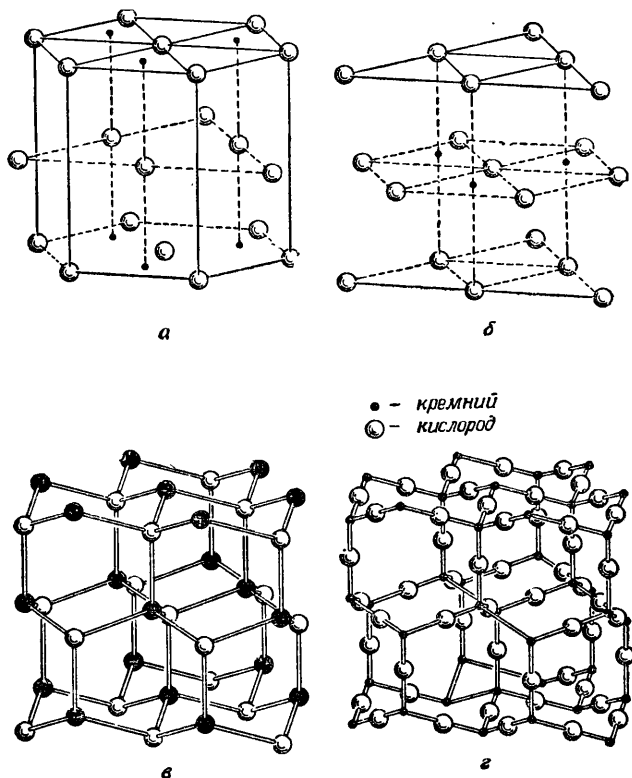
от твердых тугоплавких неорганических кристаллов в принципе объясняется именно различным способом замыкания скелетных цепочек. Ковалентные связи углеродных цепочек приводят к электрической нейтральности всей молекулы (замкнутой цепочки); поэтому в органических кристаллах молекулы «скреплены» друг с другом лишь слабыми вандерваальсовыми силами. Ионные связи, формирующие кремниевую цепочку, лишают смысла понятие отдельной молекулы в минералах (аналогично тому как невозможно выделить молекулу хлористого натрия в кристалле поваренной соли); свойства минерала обусловлены в основном именно этими сильными ионными связями.

## Лед

Сама по себе окись кремния кристаллизуется в ошеломляюще большом числе структур, однако, так же как и структуру кристобалита (см. рис. 82), все эти структуры можно рассматривать как наборы тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , коллективизировавшие некоторые из своих кислородных атомов. Другая кристаллическая форма двуокиси кремния — минерал тридимит — имеет структуру, заслуживающую особого внимания, поскольку она тесно связана со структурой кристалла льда — одного из наиболее важных и наиболее загадочных твердых тел в окружающем человека мире.

Легко представить себе расположение атомов тридимита, сравнив его с расположением атомов кристобалита и считая его составленным из двух взаимопроникающих подрешеток. Поскольку в кристобалите атомы кремния упорядочены в структуре алмаза, они занимают две взаимопроникающие гранецентрированные кубические подрешетки. В тридимите же атомы кремния занимают две гексагональные плотноупакованные подрешетки. Эти подрешетки сдвинуты по отношению друг к другу так, что любой узел каждой подрешетки окружен четырьмя тетраэдрическими узлами, принадлежащими другой подрешетке. При этом соседние атомы кремния по-прежнему связаны друг с другом кислородными мостиками.

Очень наглядно можно представить себе структуру тридимита, если строить ее четырьмя последовательными этапами. Две гексагональные плотноупакованные подре-



Р и с. 85. Четыре этапа построения структуры тридимита

сетки атомов кремния (рис 85, а и б) взаимно проникают друг в друга, образуя структуру, показанную на рис. 85, в; в этой структуре каждый атом кремния окружен четырьмя другими атомами кремния в тетраэдрических положениях. Окончательно завершают построение структуры кислородные мостики (рис. 85, г), и это происходит в точности так же, как в структуре кристобалита (см. рис. 82).

Таким образом, в минералах кристобалите и тридимите две простейшие плотноупакованные структуры (кубическая и гексагональная соответственно) играют роль подрешеток. Замечательно, что не встречается случаев, когда бы атомы одного вида в процессе образования крис-

талла расположились так, как атомы кремния в кристалле тридимита. Но сульфид цинка кристаллизуется не только в форме сфалерита (см. рис. 80), но также и в форме вюрцита, где две гексагональные плотноупакованные структуры (образующие кремниевые узлы в тридимите) заняты цинком и серой.

В кристаллах льда атомы кислорода занимают места атомов кремния в структуре тридимита. Поначалу можно было бы предположить, что атомы водорода попадают точно на середину мостиков, связывающих соседние атомы кислорода (подобно тому как это происходит со связью  $\text{Si—O—Si}$  в тридимите). Однако имеются веские основания предполагать, что это не совсем так.

Разумеется, атомы водорода располагаются вдоль линий, соединяющих соседние атомы кислорода, но каждый атом водорода сдвинут от середины этой линии в сторону одного из атомов кислорода. Атомы водорода скрепляют друг с другом атомы кислорода водородными связями (описанными в гл. VII) в открытую пространственную структуру, напоминающую структуру алмаза. При плавлении льда эта структура нарушается, и атомы кислорода могут принимать иное положение — их упаковка становится более плотной и они занимают меньший объем.

Разумно предположить, что рядом с каждым атомом кислорода располагаются только два атома водорода (так что в кристалле льда все еще можно различить отдельные молекулы воды) и, кроме того, что только один атом водорода помещается на каждой линии связи. Этих ограничений, однако, недостаточно для точного описания упорядоченного расположения атомов водорода.

В действительности тепловые и электрические свойства льда заставляют предположить, что расположение в нем атомов водорода является вообще неупорядоченным. Атом водорода может «перескакивать» как из одного наиболее выгодного положения на линии связи в другое, так и с одной линии связи на другую, соседнюю. Если в то же самое время такие же «перескоки» совершают и другие атомы водорода, то оказывается возможным все-таки удовлетворить выдвинутые требования.

Рассмотренный случай неупорядоченности в упорядоченной структуре довольно необычен, но он не единственный. В следующей главе, обсуждая движение атомов в твердых телах, мы опишем другой предельный случай.

## ДВИЖЕНИЕ АТОМОВ

*Противники атомной теории  
обычно указывают на ее противоречия  
и отрицают ее ценность для науки.  
Это опрочечивая предосторожность:  
без понятия атома наука не существует.*

ГАНС ВЕЙНИНГЕР

---

В предыдущих главах при описании структуры кристаллов — их симметрии, упорядоченности, расположения атомов и типов связи между ними — мы считали атомы строго закрепленными в определенных положениях равновесия. На самом деле, конечно, — и это подчеркивалось в главах, посвященных описанию теплоты, — атомы находятся в непрерывном движении. Узлы, изображенные на рисунках упорядоченных кристаллических структур, — это лишь средние равновесные положения атомов, относительно которых они совершают колебания. Как говорит Кэтлин Лонсдейл\* в своей книге «Кристаллы и рентгеновские лучи», «кристалл подобен группе учеников, построенных для строевых упражнений, но стоящих по команде «вольно»; и хотя класс в целом упорядочен в пространстве и времени, все же каждый отдельный ученик двигается по-своему».

Таким образом, упорядоченность кристалла — это в лучшем случае упорядоченность в среднем. В любой

---

\* Кэтлин Лонсдейл принадлежит к числу крупных английских ученых в области кристаллографии. Она была первой женщиной, избранной членом Королевского общества (Британская Академия наук). Цитируемая книга издана в русском переводе (М., ИЛ, 1952). — *Прим. ред.*

момент времени в кристалле имеется некоторый беспорядок, поскольку не согласованные друг с другом колебания отдельных атомов смещают их из положений равновесия. В большинстве кристаллов каждый атом во время колебаний неизменно возвращается к своему собственному положению равновесия; атомы не меняются местами и не блуждают постоянно вдали от своих «собственных» узлов. При нагревании кристалла интенсивность колебаний атомов возрастает до тех пор, пока, наконец, атомы не начнут соударяться друг с другом достаточно сильно; все большее число атомов получает возможность покинуть при этом «собственные» узлы: решетка разрушается — кристалл плавится.

Именно так ведет себя большинство обычных, «нормальных» кристаллов; однако имеются и интересные исключения. Мы уже познакомились с двумя видами движения атомов, при которых атомы переходят в другие узлы кристаллической решетки. Например, когда описанные в гл. IV линии дислокации кристалла смещаются под действием сдвиговых напряжений, атомы «соскальзывают» вдоль этих линий в новые положения равновесия. А в кристалле льда ионы водорода способны «перепрыгивать» с одного атома кислорода на другой (или с одной связи на другую), как это было описано в гл. VIII.

Между этими двумя видами движения атомов существует различие, на основании которого можно предложить способ классификации. Дислокации перемещаются под действием силы, приложенной к кристаллу извне. Ионы водорода в кристаллах льда «прыгают» под влиянием хаотических тепловых колебаний: время от времени один из атомов получает добавочную энергию, заставляющую его совершить скачок. Имеется также много других случаев упорядоченного и неупорядоченного движения атомов в кристаллах.

### Инфракрасное поглощение

Очень важный с точки зрения физики твердого тела вид упорядоченного движения атомов возникает в кристалле под влиянием инфракрасного излучения. Напомним, что инфракрасное излучение, так же как и видимое световое излучение, представляет собой электромагнитную волну, распространяющуюся в свободном простран-

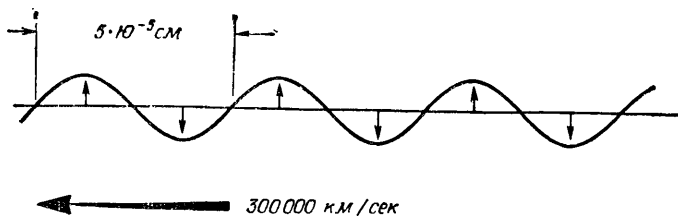
стве с огромной скоростью — около 300 000 км/сек. Длина волны видимого света (то есть воспринимаемого глазом излучения) составляет лишь несколько сотысячных долей сантиметра; она связана с его цветом и изменяется от 3850 Å для фиолетового света до 7600 Å для красного\*. Ультрафиолетовое излучение имеет длину волны, которая меньше нижнего из указанных пределов, а инфракрасное — длину волны, которая больше, чем верхний предел, так что они недоступны человеческому глазу.

Поскольку свет — это электромагнитная волна, то, попадая на любой электрический заряд, он воздействует на него с определенной электрической силой. Например, утверждение «свет имеет длину волны 5000 Å» означает, что направление электрической силы (а следовательно, электрического поля) световой волны изменяется на противоположное через каждые 2500 Å (рис. 86). Группа волн, в которой электрическая сила периодически изменяет направление действия, при попадании на заряженную частицу заставляет ее смещаться также в различных направлениях. Если направление силы меняется через каждые 2500 Å, то при скорости распространения 300 000 км/сек это означает, что сила совершает колебания с огромной частотой — около  $10^{15}$  гц (1 гц означает одно полное колебание в секунду).

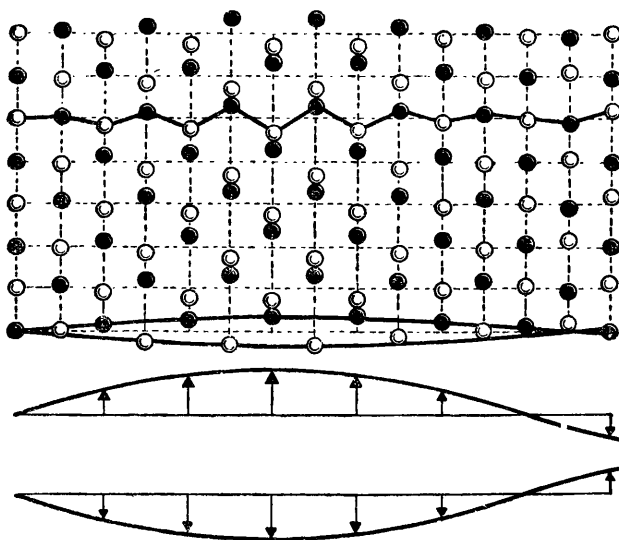
«Отклик» кристалла поваренной соли на действие быстро изменяющегося электрического поля показан на рис. 87. В каждый момент времени поле будет стремиться сместить положительно заряженные ионы натрия в одном направлении, а отрицательно заряженные ионы хлора — в другом. Но направление поля изменяется столь часто, что ионы просто не успевают смещаться. Попытку сдвинуть ионы с места с помощью столь быстро меняющейся силы можно сравнить разве что с попыткой раскачать качели, прикрепив их к язычку дверного звонка. Раскачать качели можно лишь в том случае, если подталкивать их с меньшей частотой; точно так же и для смещения ионов нужно использовать излучение с частотой колебаний, примерно в 100 раз меньшей, чем у видимого света. Такая частота соответствует инфракрасному свету некоторой длины волны; с его помощью можно сильно «раска-

---

\* Ангстрем ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$ ) является очень удобной и естественной единицей длины в атомном мире. — *Прим. ред.*

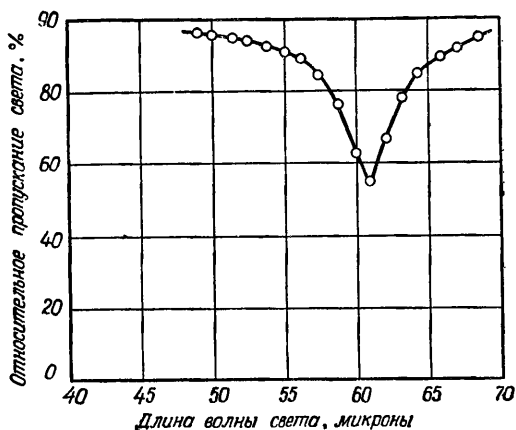


Р и с. 86. Электромагнитная волна.



Р и с. 87. Прохождение света через кристаллы хлористого натрия





Р и с. 88. Поглощение света в кристалле хлористого натрия.

чать» противоположно заряженные ионы в противоположных направлениях (см. рис. 87). Точное значение частоты, при которой произойдет такая «раскачка», является характерным для данного вещества; эта частота зависит от масс ионов и «жесткости» тех сил в кристалле, которые возвращают ионы к их положениям равновесия.

Другими словами, действие инфракрасного «света» определенной частоты на ионный кристалл можно описывать как «раскачивание» ионов, а сами ионы трактовать как гармонические осцилляторы, такие же, как использованные в гл. III для объяснения теплоемкостей твердых тел. Сравнивая рис. 13 с рис. 87, можно заметить, что существует некоторая максимальная частота световой волны, действующая на осцилляторы, при которой смежные атомы двигаются в противоположных направлениях.

Казалось бы, отсюда следует, что амплитуда колебаний осцилляторов, на которые длительно действует переменное электрическое поле световой волны нужной частоты, должна со временем неограниченно возрастать. Однако в кристалле все осцилляторы являются связанными, то есть взаимодействуют друг с другом и постоянно обмениваются энергией. Когда один из осцилляторов получает больше энергии, чем ему «полагается», он почти всегда делится ее избытком с другими осцилляторами. Таким образом, энергия, сообщенная инфракрасным светом од-

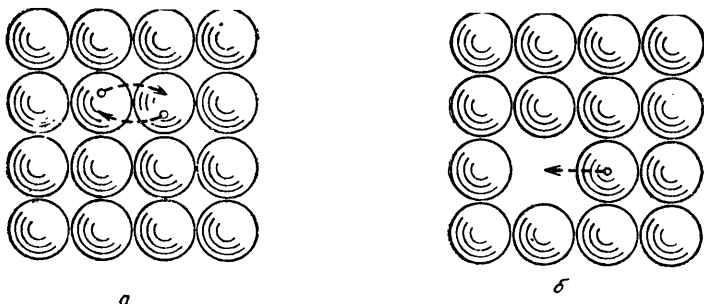
ному осциллятору, довольно быстро распределяется между всеми остальными. Другими словами, происходит поглощение света, в результате чего кристалл нагревается, то есть температура его возрастает. Возникающее под действием света первоначально упорядоченное движение быстро переходит в движение полностью неупорядоченное (или, что то же самое, в хаотическое тепловое движение).

В экспериментах по изучению этого поглощения на кристалл последовательно направляют пучки инфракрасного света известной длины волны (меняя ее в каждом опыте) и при этом каждый раз измеряют количество света, *прошедшего* сквозь кристалл. Если отложить эту величину на графике как функцию длины волны, то получается кривая, подобная изображенной на рис. 88. Длина волны, при которой наблюдается наибольшее поглощение значительных количеств света, называется *границей инфракрасного поглощения*; она соответствует частоте наиболее быстрых колебаний осцилляторов кристалла. Свет с большей длиной волны заставляет колебаться осцилляторы с меньшими частотами. Как показывает сравнение рис. 13 и рис. 87, частота, соответствующая границе инфракрасного поглощения, в точности соответствует *максимальной частоте*, которая входит в качестве неопределенного параметра в описанную в гл. III теорию теплоемкости Дебая.

### Диффузия

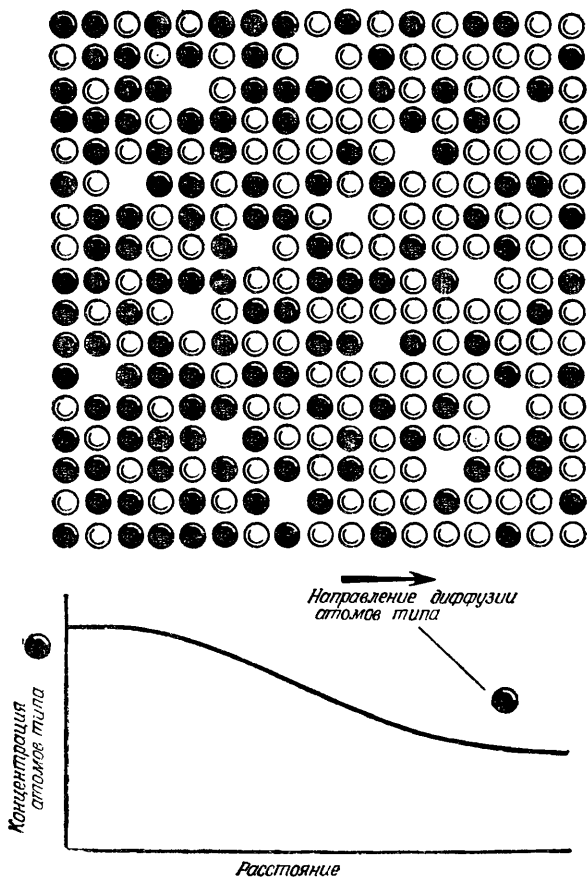
Движение атомов в кристалле, вызываемое инфракрасным излучением, не изменяет средних положений этих атомов. Чтобы атомы изменили свои средние положения, осцилляторы должны раскачаться достаточно сильно, но еще задолго до этого осциллятор передаст избыток своей колебательной энергии «в фонд» энергии беспорядочного теплового движения всей кристаллической структуры. Обмен местами между двумя атомами потребовал бы очень больших сил (рис. 89, а).

Но существуют кристаллы, в которых атомы, как показывает опыт, иногда перепрыгивают в другие узлы. Атомы перемещаются по кристаллу медленно; без сомнения, это движение происходит посредством случайных перескоков, совершаемых один за другим. Почти несом-



Р и с. 89. Движение атома в кристалле.

**а** — два атома обмениваются местами; **б** — атом перемещается в вакантный узел (занимает вакансию).



Р и с. 90. Диффузия атомов из областей более высокой концентрации в области более низкой концентрации.

ненно, что атомы получают способность перескакивать только потому, что в кристалле имеются дефекты, о которых говорилось в гл. IV; особенно важную роль играют при этом вакансии.

Наличие вакансии может позволить атому совершить перескок, как это показано на рис. 89, б. Вместо того чтобы меняться местами с другим атомом, данный атом может занять вакантный узел. В процессе перескока атом проходит расстояние между двумя смежными узлами в одном направлении, тогда как вакансия проходит то же расстояние в противоположном направлении; появившись на новом месте, вакансия позволяет двигаться другому атому.

Таким образом, данная вакансия может уйти за одно и то же время на большее расстояние, чем какой-либо атом. Вакансия движется по кристаллу быстрее, чем атом, который вынужден ждать следующего перескока до тех пор, пока какая-нибудь другая вакансия не появится рядом с ним. При повышении температуры увеличивается и число вакансий в кристалле. Кроме того, каждый атом колеблется более интенсивно, и ему становится проще «перепрыгнуть» в вакантный узел. Все это приводит к тому, что с повышением температуры скорость движения атомов по кристаллу резко возрастает.

Разумеется, в обычной обстановке увидеть снаружи движение атомов невозможно. Перескок представляет собой случайный процесс, при котором в любую сторону движется в среднем одинаковое число атомов. Но в последние годы стало возможным изучение этого процесса с помощью радиоактивных изотопов.

Многие виды атомов имеют изотопные разновидности — это атомы, у которых электронная структура и заряд ядра одинаковы, а значения масс ядер различны. В силу одинаковой электронной структуры изотопы почти во всех отношениях совершенно неотличимы, в том числе по размерам и химическим свойствам; различны у них только ядра. Радиоактивность ядра какого-либо изотопа позволяет легко обнаруживать этот изотоп.

Чтобы проследить движение атомов, на одну из поверхностей металлического кристалла наносился тонкий слой радиоактивного изотопа этого металла. Спустя некоторое время наблюдали за перемещением и распределением атомов радиоактивного изотопа в различных

сечениях кристалла; оказалось, что это распределение в точности совпадает с представлением о картине диффузии.

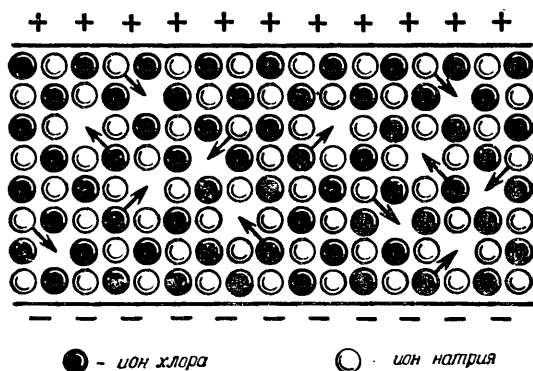
Явление диффузии знакомо каждому, кто, пролив духи, через некоторое время ощущал их запах по всей комнате, хотя казалось, что движение воздуха в ней отсутствует. В своем хаотическом движении атомы и молекулы всегда стремятся выравнять свою концентрацию — точнее, диффундирующее вещество стремится перейти из областей с более высокой концентрацией в области с более низкой концентрацией. Рис. 90 изображает предполагаемый процесс диффузии изотопа сквозь металл. У каждого из атомов, соседствующих с вакансией, имеется одинаковая вероятность занять ее путем перескока. Но если число атомов данного изотопа слева от вакансии превосходит число атомов данного изотопа справа от нее, то перескоки атомов слева направо будут происходить чаще, чем перескоки в обратном направлении.

### Электропроводность в ионных кристаллах

Подобно металлам, ионные кристаллы, по-видимому, содержат много вакансий, сохранившихся в их структуре «от рождения», то есть с того времени, когда происходил рост кристалла. Наличие этих вакансий объясняет, почему ионный кристалл никогда не бывает идеальным электрическим изолятором, каковым он, казалось бы, должен быть.

На рис. 91 изображен возможный механизм переноса очень небольших количеств электрического заряда с помощью вакансий в ионных кристаллах. В кристалле хлористого натрия, по-видимому, имеется два типа вакансий: *вакансии хлора* и *вакансии натрия*, диффундирующие по кристаллу; при этом ионы переходят с одного узла на другой так, как это было описано ранее. При отсутствии каких-либо направленных сил оба типа ионов в равных количествах движутся во всех направлениях. Однако приложенная извне электрическая сила создает ионам предпочтительное направление для перескока.

Различие в вероятностях перескока ничтожно; в большинстве случаев ионы совершают свои «прыжки» случайным образом. Приложенная электрическая сила лишь



Р и с. 91. Ионная электропроводность в ионном кристалле.

слегка подталкивает их, так что каждый ион делает на несколько прыжков больше в одном направлении, чем в другом. Разумеется, именно тепловые движения ионов по-прежнему в первую очередь ответственны за то, что такие перескоки вообще происходят. Поэтому электрическая проводимость ионного кристалла сильно зависит от температуры (в точности так же, как и диффузия).

Интересно повторить на языке диффузии некоторые из рассуждений, проведенных в гл. VIII для кристалла льда. Альтернативные узлы, которые могут занимать атомы водорода, расположены парами вдоль линий, соединяющих атомы кислорода; эти узлы можно назвать водородными, причем половина из них вакантна. Таким образом, число вакансий равно числу атомов водорода. Поэтому атому водорода не приходится ждать, когда в его ближайшем окружении появится вакансия, — у него «под боком» всегда есть вакантный узел, куда он может «перепрыгнуть».

### Движения протонов в твердых телах

Структура и свойства льда заставляют обратить внимание на необычные свойства водорода. Эти свойства действительно примечательны в двух отношениях: во-первых, это самый легкий из атомов; во-вторых, теряя единственный электрон, атом водорода становится «голым» протоном, который по размеру много меньше всех других

ионов. Фактически протон почти не отличается по своим размерам от электрона. Важное различие между ними заключается в том, что, во-первых, знаки их электрических зарядов противоположны, а, во-вторых, масса протона примерно в 2000 раз больше, чем у электрона.

Ну, а если протоны так же малы, как электроны, почему они не могут «течь» сквозь твердые тела подобно тому, как текут электроны сквозь металл, и проводить при этом большие электрические токи? Чрезвычайно поучительно разобраться в том, почему два вышеназванных отличия препятствуют использованию протонов в электро-технике.

Первым препятствием является значительно бóльшая масса протонов по сравнению с массой электронов. Электрическое поле действует на обе частицы с одинаковой по величине силой (но, разумеется, в противоположных направлениях из-за различия знаков зарядов); однако протон будет иметь ускорение, в 2000 раз меньшее. Уже только поэтому электрическое сопротивление току протонов будет в 2000 раз больше сопротивления току электронов при прочих равных условиях.

Однако еще большие затруднения вызывает положительный знак заряда протона. Создать для протонов те же условия, что и для электронов, означает ни больше ни меньше, как поменять знаки зарядов у всех остальных заряженных частиц. Но вы не можете получить вещества, построенные из атомов, где положительно заряженные частицы обращаются вокруг отрицательно заряженных ядер, — таких атомов в нашем мире просто не существует\*. Характер возникающих при этом затруднений можно понять, вспомнив явление поляризации (см. гл. VII). Поскольку в металле любой электрон движется через решетку положительных ионов, покинутых «освободившимися» электронами, он все время должен проходить возле одного из этих ионов. Находясь рядом с ионом,

---

\* В нашем мире (это значит в относительно хорошо изученной области Вселенной) античастицы — редкость; они на короткое время образуются при столкновении обычных частиц большой энергии. Антипротоны, а еще раньше позитроны удалось создать и обнаружить, но антиэлементов (даже антиводорода — антипротона с обращающимся вокруг него позитроном) создать пока не удалось. Существуют ли где-либо во Вселенной объекты из антивещества — не известно, но возможность их существования не противоречит современной физике. — *Прим. ред.*

свободный электрон притягивает к себе положительно заряженное ядро и отталкивает облако связанных электронов, все еще обращающихся вокруг ядра. Иначе говоря, электрон поляризует ион во многом аналогично тому, как положительный и отрицательный ионы поляризуют друг друга в ионном кристалле. Отталкивая электронные облака, окружающие ядра положительных ионов, движущийся электрон «прокладывает себе дорогу», облегчая тем самым свое прохождение через твердое тело.

Напротив, твердое тело с протонной проводимостью должно состоять из протонов и отрицательных ионов, для того чтобы быть в целом электрически нейтральным. Проходя вблизи отрицательного иона, протон будет притягивать электронное облако, окружающее ядро иона; он проходит гораздо ближе к краю этого облака, чем свободный электрон — к ядру иона металла, и потому протон может очень сильно притягивать край электронного облака. Следовательно, у протона гораздо больше возможностей «застрять» в этом облаке, причем застрять достаточно прочно, образуя, как показывает нижеследующий пример, устойчивую связь с отрицательным ионом.

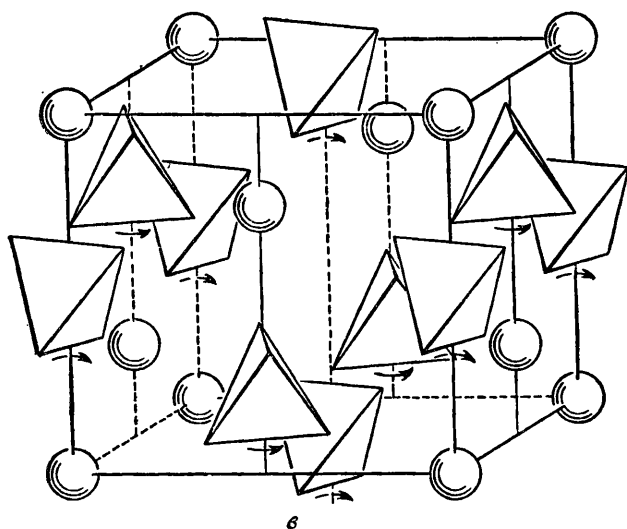
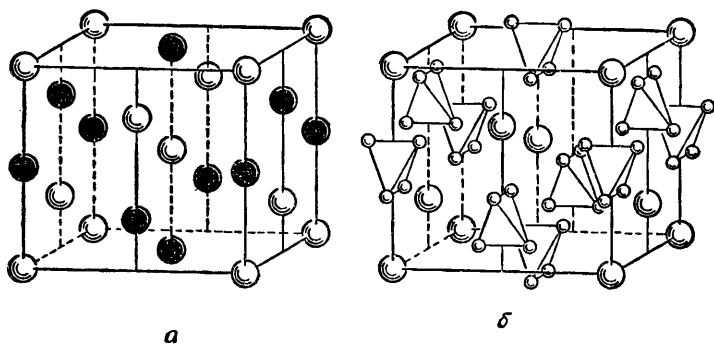
### Дигидрофосфат аммония (ADP)\*

Дигидрофосфат аммония представляет собой кристаллическую соль, в которой электропроводность осуществляется за счет перемещения протонов. Если к электродам, укрепленным на противоположных гранях кристалла, приложить постоянное электрическое напряжение, то вблизи отрицательно заряженного электрода будет происходить высвобождение водорода. Проводимость кристалла более чем в сотни раз превышает проводимость большинства ионных кристаллов, но она все же во много миллионов раз меньше, чем у металлов.

Химическая формула соли ADP имеет вид  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ; она состоит из положительных ионов аммония  $\text{NH}_4^+$ , от-

\* По-английски Ammonium Dihydrogen Phosphate, поэтому сокращенно ADP; в таком виде это название обычно применяется и в литературе на русском языке. Попытки ввести сокращения ДФА или АДФ не получили распространения. Кристаллы ADP физически интересны не столько протонной проводимостью, сколько своими пьезоэлектрическими свойствами, из-за которых они получили техническое применение в качестве, например, генераторов или приемников ультразвука. — *Прим. ред.*



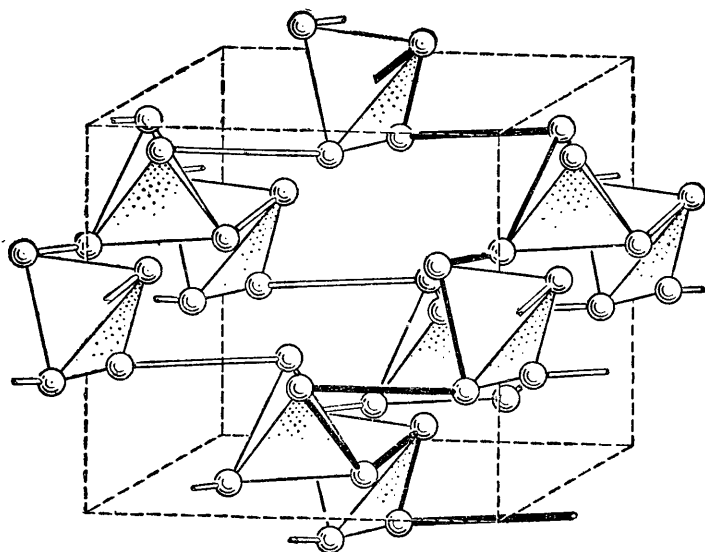


Р и с. 92. Кристаллическая структура дигидрофосфата аммония (ADP).

рицательных фосфатных ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  и протонов  $\text{H}^+$ . Каждый ион аммония состоит из четырех атомов водорода, связанных ковалентной связью с атомом азота. Каждый ион фосфата состоит из четырех атомов кислорода, ковалентно связанных с атомом фосфора. Фосфатный ион обладает дополнительным отрицательным зарядом за счет трех электронов, один из которых поставляет ему ион аммония, а два других — атомы водорода; оставшиеся от атомов водорода два протона принимают участие в переносе электрического тока (протоны проводимости).

Взглянув на изображенную на рис. 92 кристаллическую структуру ADP, вы можете проследить «тяжкий» путь протона от одного «пункта задержки» до другого. Модель структуры ADP можно построить в четыре этапа. Прежде всего представим себе «струны», натянутые на равном расстоянии одна от другой; на эти «струны» поочередно и также на равном расстоянии друг от друга наизаны положительные и отрицательные ионы (рис. 92, а). Представим себе теперь структуру драгоценного камня циркона (рис. 92, б), в которой атомы циркония являются поставщиками положительных ионов, а силикатные тетраэдры  $\text{SiO}_4$  — отрицательных. Структура ADP (рис. 92, в) в точности напоминает структуру циркона; роль атомов циркония выполняют ионы аммония  $\text{NH}_4$ , а роль тетраэдров  $\text{SiO}_4$  — ионы фосфата  $\text{PO}_4$ ; единственная разница состоит в том, что ионы  $\text{PO}_4$  слегка повернуты относительно линии, соединяющей ионы.

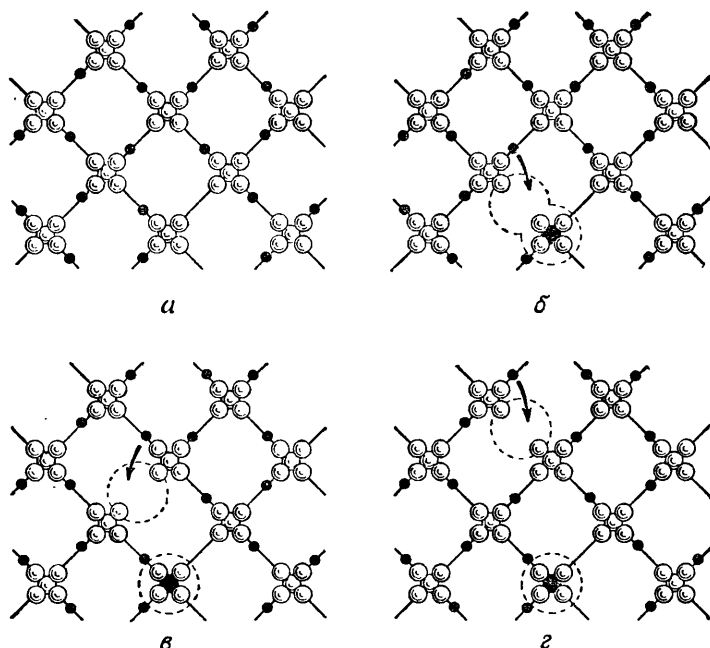
Протоны осуществляют связь между атомами кислорода, принадлежащими соседним фосфатным ионам (рис. 93). Как и в кристалле льда, каждый протон находится на линии, соединяющей два атома кислорода, и в этом случае он может занимать на линии любое из двух положений и перескакивать из одного положения в другое. В кристалле льда у каждого атома кислорода имеется четыре такие линии связи; здесь же четыре линии связывают уже два фосфатных иона, так что на долю каждого атома кислорода в этом ионе приходится по одной линии связи. Теперь протону приходится совершать гораздо более далекие скачки с одной линии на другую, чем в случае льда; однако такие перескоки все еще возможны. Таким образом, здесь электропроводность может осуществляться опять-таки посредством движения протонов (точнее, двумя типами их перескоков).



Р и с. 93. Возможный путь протона, движущегося в кристалле дигидрофосфата аммония.

Электрические свойства дигидрофосфата аммония с очевидностью показывают, что если в качестве примесей замещения подбирать ионы с подходящими свойствами, то проводимость кристалла можно повысить. Например, ион сульфата по размеру и форме почти совпадает с ионом фосфата. Он состоит из четырех атомов кислорода, расположенных в тетраэдрических узлах вокруг атома серы (а не фосфора). Однако ион сульфата стремится приобрести лишь два дополнительных электрона — на один меньше, чем ион фосфата.

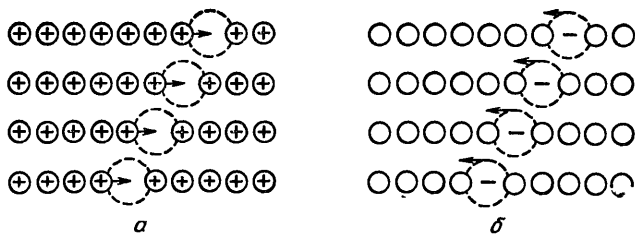
Таким образом, если в кристалле ион сульфата замещает ион фосфата, то число связанных с ним атомов водорода становится на единицу меньше, так что один из узлов, обычно занятых протоном, остается свободным (вакантным). Ближайший сосед — протон, связанный ионом фосфата, — может занять этот дополнительный вакантный узел, но при этом он, разумеется, оставляет вакантным покинутый узел. Рис. 94 поясняет улучшение протонного механизма проводимости в этом случае. На рис. 94, а изображена (в двух измерениях) структура чис-



Р и с. 94. Структура дигидрофосфата аммония, содержащего примесь серы.

того дигидрофосфата аммония (сами ионы аммония, не участвующие в механизме проводимости, на рисунке не изображены). Введение иона сульфата вместо иона фосфата создает протонную вакансию (рис. 94, б), которая получает возможность передвигаться по кристаллу: протоны последовательно сменяют друг друга в вакантном узле (рис. 94, в и г).

Те же результаты дает и введение примеси бария. Ион бария по своим размерам почти совпадает с ионом аммония. Поскольку валентность бария равна двум, каждый его атом отдает иону фосфата два электрона (а не один, как в случае иона аммония); поэтому «аппетиты» иона фосфата могут быть удовлетворены одним атомом водорода вместо двух. Таким образом, вновь появляется незаполненная вакансия, вновь под действием электрического поля ближайший к ней протон может занять ее, а затем на его место может прийти очередной протон и т. д.



Р и с. 95. Два способа обнаружения примесной протонной проводимости.

Проще, однако, рассматривать механизм дополнительной проводимости с несколько иной точки зрения, а именно как проводимость, обусловленную движением добавочной вакансии в сторону, противоположную движению протонов. Рис. 95 поясняет различие двух точек зрения на механизм добавочной проводимости. После того как достаточно много протонов перескочило и вакансия ушла далеко от «родительского» примесного иона, строение кристалла вокруг вакансии становится точно таким же, как и во всех остальных его местах; единственное отличие состоит в нехватке одного протона. Связанную с этим нехватку положительного заряда можно истолковать как появление некоторого эффективного отрицательного заряда вблизи добавочной вакансии. Компенсирующий положительный заряд (ведь кристалл в целом обязан быть нейтральным!) находится очень далеко от вакансии — он «примерз» к примесному иону.

Таким образом, движение добавочной вакансии соответствует движению отрицательного заряда, равного по величине и противоположного по знаку заряду протона, в направлении, обратном движению протона. Если рассматривать вакансию как отрицательно заряженную частицу, движущуюся в матрице положительных примесных ионов, то получится картина, напоминающая движение отрицательных электронов среди положительных ионов металла. Различие состоит в том, что здесь «металл» чрезвычайно разбавлен; имеется относительно мало свободных носителей заряда, и сами эти носители гораздо менее подвижны, чем электроны в настоящем металле. Позднее мы увидим, что дигидрофосфат аммония чрезвычайно схож с электронными полупроводниками.

## ЧАСТИЦЫ И ВОЛНЫ

*Очевидность —  
постоянный враг точности.*

БЕРТРАН РАССЕЛ

---

До сих пор для описания большинства свойств твердых тел нас вполне устраивали модели, основанные на представлении о неделимых атомах. Теплоемкость удалось объяснить, считая атомы просто точечными массами, которые связаны невесомыми пружинами. Для объяснения структуры кристаллов и движений атомов в них понадобилось предположить различие в размерах атомов и типах связей между ними, однако в большинстве случаев вполне достаточно было считать именно атомы мельчайшими «кирпичиками», из которых построено твердое тело.

Правда, при рассмотрении межатомных связей обнаружилось, что атомы в действительности состоят из ядер и электронов и устроены довольно сложно. При ковалентной связи атомы «высылают» электроны навстречу друг другу, а при металлической электронам и ядрам предоставляется особенно большая независимость. Но, к сожалению, обе эти модели содержат ряд противоречий, от которых нельзя отмахнуться и которые поначалу кажутся совершенно непреодолимыми. Модель металлической связи противоречит модели, объясняющей теплоемкость. Модель ковалентной связи в кристалле противоречит модели металлической проводимости. Можно ли допустить одновременное существование взаимно исключаящих моделей?

Чтобы получить более полное представление о характере этих противоречий, мы исследуем сейчас эти два простых примера. В модели металлической связи следует выяснить, какова роль электронов при нагревании металла. В модели ковалентной связи остается неясным, могут ли вообще в твердом теле существовать свободные электроны.

### Первая трудность

Сопоставим теорию теплоемкости с теорией металлической связи. Модель полностью независимых атомов, использованная в гл. II, позволила описать теплоемкость газа и объяснила наблюдаемое значение этой величины: для грамм-атома она равна  $3 \text{ кал/град}$ . Модель атомов — гармонических осцилляторов, использованная в той же главе, позволила описать теплоемкость металла и объяснить наблюдаемое значение этой величины: для грамм-атома она составляет  $6 \text{ кал/град}$ . Но в гл. VII была введена модель металлической связи, согласно которой от каждого атома отнимается по электрону; несмотря на это, атомы по-прежнему образуют твердое тело, в котором теперь содержится еще и электронный газ.

Если применить обе модели одновременно, то получится, что для металла, согласно закону Дюлонга и Пти, значение теплоемкости должно быть равно  $9 \text{ кал/град}$  —  $6$  для атомов и  $3$  для электронного газа, тогда как наблюдаемое значение равно  $6$ . Было бы совершенно непоследовательно допускать наличие свободных электронов, объясняя явление электрической проводимости и металлической связи, а затем без всякого объяснения отбрасывать их при описании процесса поглощения тепла металлом.

Естественно попытаться построить такое обоснование, «сыграв» каким-либо образом на необыкновенно малой массе электронов, составляющей  $1/2000$  часть массы легчайшего атома. Правда, мы знаем, что теплоемкость газа атомов не зависит от масс этих атомов, так что само по себе различие в массах не могло бы привести к различию теплоемкостей атомного и электронного газов. Но можно было бы попытаться рассуждать так, что в действительности электроны все же «привязаны» к определенному месту в металле; силы связи очень слабы, но все же дос-

таточны для того, чтобы электроны стали гармоническими осцилляторами (см. гл. II). Тогда малость массы электронов привела бы к высокому значению частоты осцилляторов — достаточно высокому, чтобы обеспечить большую величину кванту энергии  $h\nu$ , воспринимаемому осциллятором. Тогда, как описано в гл. III, квантовые эффекты могут резко уменьшить теплоемкость даже при комнатных температурах.

Однако электроны, проводящие электрический ток в металле, двигаются настолько свободно, что если и существует сила, пытающаяся удержать их на месте, то она должна быть очень слабой. Это значит, что соответствующая частота осциллятора должна быть очень низкой, тем самым эффект малой массы в значительной степени компенсируется.

Остается еще один способ получить требуемую высокую частоту осциллятора с малой массой: предположить, что электроны сами создают большую возвращающую силу. Поскольку каждый электрон отталкивает другой, свободные электроны стараются не попадаться друг другу на пути; приближаясь друг к другу, электроны начинают взаимодействовать с очень большой силой, стремясь разойтись подальше. Если все электроны дрейфуют вместе в одном направлении, то эти силы не мешают им проводить электрический ток.

Но при таком рассуждении мы совершенно упускаем из виду, что электронный газ «живет» в решетке положительных ионов. Каждый электрон испытывает на себе не только силы отталкивания со стороны других электронов, но и силы притяжения со стороны ионов. Поэтому суммарная электростатическая сила, действующая на электрон, в среднем мала (она сильно возрастает лишь в том случае, когда электрон подходит почти вплотную к иону или другому электрону); эта сила как раз играет роль возвращающей (квазиупругой) силы. Итак, мы видим, что аргументы, подобные приведенным выше, не в состоянии объяснить, почему электронный газ не вносит своего вклада в теплоемкость металла.

### Другие трудности

Другие трудности возникают при попытке применить к кристаллу поваренной соли арифметический расчет числа электронов в ненасыщенной электронной связи (см.



гл. VII). В этом кристалле у каждого атома 6 ближайших соседей — атомов другого вида; расчет дает 3 связи на атом. Атом натрия содержит один электрон в самой внешней электронной оболочке, а атом хлора — семь, поэтому в среднем на атом приходится по 4 электрона. Это означает, что на каждую связь приходится по  $\frac{4}{3}$  электрона, а следовательно, обычная соль с электронной недостаточностью (см. гл. VII), равной  $\frac{2}{3}$ , должна быть металлом — проводником электричества с характерным блеском, а не белыми непроводящими кристалликами, употребляемыми в пищу.

Очень неубедительно выглядит возражение, что поваренная соль представляет собой ионный кристалл, а проведенный расчет первоначально предназначался только для кристаллов с ковалентной или металлической связью. В гл. VII при обсуждении случаев смешанной связи подчеркивалось, что не существует вполне строгой границы между ионной связью, с одной стороны, и ковалентной и металлической — с другой. В большинстве кристаллов межатомная связь представляет собой смесь этих видов связи в различных пропорциях.

В приведенных в предыдущих главах рассуждениях можно найти и еще одну более глубокую трудность. Согласно нашим представлениям, отрицательно заряженные частицы — электроны обращаются в атоме по орбитам вокруг положительно заряженного ядра. Чтобы не упасть на ядро, электрон должен двигаться по своей орбите с очень большой скоростью — здесь имеется прямая аналогия с движением искусственных спутников вокруг Земли. Но рассмотрение дифракции рентгеновских лучей (гл. IV) показало, что всякий ускоренно движущийся электрический заряд излучает электромагнитные волны. Поскольку эти волны уносят энергию от своего источника, электрон должен терять кинетическую энергию, замедлять свое движение и в конце концов падать на ядро. В действительности же атомы в окружающих нас телах (равно как и внутри нас) не ведут себя подобным образом; кажется, что они остаются всегда неизменными.

Во всяком случае, атомы действительно не меняются до тех пор, пока не примут участия в химических реакциях, пока их не подвергнут бомбардировке другими частицами с большой энергией или не облучат светом со специально подобранными длинами волн. Изменения в со-

стоянии атомов при этих воздействиях кажутся столь же загадочными, как и сама неизменность их в обычных условиях. Когда металл натрия сгорает в атмосфере хлора (или, другими словами, когда электроны перелетают от атомов натрия к атомам хлора), выделяется большое количество энергии; но после того как химическая реакция закончилась, вновь образованные ионы хлористого натрия столь же неизменны, как и их «родители» — атомы хлора и натрия.

В течение второй четверти нашего столетия эти и сходные с ними затруднения получили разрешение в радикально новой теории поведения электронов. Следует различать три составные части этой теории. Первая основана на использовании *волновой механики*, созданной Эрвином Шредингером. Вторая базируется на идее о наличии у электрона *спина*, выдвинутой Джорджем Уленбеком и Сэмюэлем Гаудсмитом. Третья составная часть объединила идеи первых двух — она известна под названием *принципа запрета\**, впервые выдвинутого Вольфгангом Паули. Для того чтобы понять, как современная физика описывает поведение электронов в атомах, молекулах и твердых телах, следует разобраться в указанных трех принципах. Остаток этой главы будет посвящен знакомству с некоторыми идеями волновой механики; понятие спина и принцип запрета мы отложим до следующей главы.

### Дуализм волна — частица

Волновая механика является наиболее глубоким из трех новых перечисленных понятий. Она по существу является обобщением более знакомых вам принципов классической механики, развитой Исааком Ньютоном и столь успешно объяснившей движение планет вокруг Солнца; она является именно обобщением потому, что механика Ньютона включается в волновую механику. С помощью волновой механики можно получить заново все хорошо известные результаты для объектов обычных размеров, наблюдаемых в обычные интервалы времени.

---

\* Термин «принцип запрета» (или «принцип исключения») в научной литературе именуют обычно принципом Паули. Только сам Паули в своих работах никогда этим термином не пользовался; избегает его и автор данной книги, но в переводе мы все же будем называть его, как это принято, принципом Паули. — *Прим. ред.*

Однако применительно к объектам очень малых размеров волновая механика начинает предсказывать нечто отличное от представлений обычной механики. Мы уже встречались с подобным отклонением при обсуждении тепловых колебаний атомов в твердом теле. Как говорилось в гл. III, квантовая теория ограничивает значения энергии, доступные любому колеблющемуся осциллятору — как атому, так и маятнику. Однако эти ограничения оказывают очень сильное влияние на поведение атома и практически не влияют на поведение маятника, что объясняется огромной разницей в размерах этих объектов.

Труднее всего привыкнуть к одной особенности волновой механики: она заранее обрекает на неудачу любые попытки определить местоположение электрона в атоме с той же точностью, с какой определяется положение планет, обращающихся вокруг Солнца. Движение столь малой частицы, как электрон, притом находящейся в очень малом объеме пространства, занимаемом атомом, просто невозможно проследить столь же точно, как движение планет. В местоположении электрона имеется некоторая неоднозначность, неопределенность.

Эта неоднозначность может быть связана с неоднозначностью самой природы электрона. Опыты показывают, что электрон ведет себя не только как частица, но и как волна. Более того, и другие малые частицы — протоны, нейтроны и даже целые атомы — ведут себя в указанных опытах подобно волнам. Например, все эти частицы могут, как и рентгеновские лучи (см. гл. IV), дифрагировать на кристаллах. Явление дифракции характерно для волн, но трудно представить себе дифракцию частиц. Еще ранее неоднозначность того же типа отмечалась в некоторых явлениях с участием света. С XVIII века свет было принято считать волной; однако в некоторых опытах свет вел себя подобно потоку частиц. На основе этих экспериментов, в которых частицы вели себя, как волны, а волны, как частицы, возникла гипотеза о существовании в природе глубокой симметрии: у волн и частиц существует некоторая общность свойств. Для описания этой симметрии ввели новый термин: *дуализм волна — частица*\*.

---

\* Иногда (правда, теперь реже) говорят еще «корпускулярно-волновой дуализм». По-видимому, это единственный в современном научном языке термин, содержащий популярное в прошлые века название «корпускула», то есть частица. — *Прим. ред.*

Большинство людей уверенно говорит о свете как об электромагнитных волнах, подобных радиоволнам, но обладающих значительно меньшей длиной волны. Согласно идее дуализма, свет сопоставляется с частицей — фотоном, которую поначалу представить себе несколько труднее, чем обычную волну. Напротив, многим не составляет труда думать об электроне как о кусочке вещества, тогда как природа сопоставляемой с ним волны кажется очень непонятной.

Вместо попытки преодолеть этот поначалу обескураживающий дуализм сделаем лучше шаг в сторону и взглянем несколько шире на природу и характер физического знания. Напомним прежде всего, что у нас вообще не существует способов определить, чем является данный объект, — в лучшем случае мы можем лишь описать, как он себя ведет. Мы привыкли описывать поведение вещества на языке частиц, из которых оно состоит, при этом считается, что частица — это нечто, подчиняющееся законам движения Ньютона. По существу, у нас нет никакого другого определения частицы.

Обнаружив, что поведение объекта, который мы называли частицей, в каких-либо новых условиях отклоняется от предписаний законов Ньютона, мы приходим к двум, казалось бы, взаимно исключающим друг друга возможностям. Одна из них состоит в том, что мы заявляем: «Сам объект неоднозначен; в одних условиях он является настоящей частицей, в других — настоящей волной». Вскоре после первых экспериментов, обнаруживших волновые свойства частиц (это были опыты по дифракции на кристаллах), многие физики были склонны принять первую альтернативу. При этом в шутку иногда говорилось, что частица ведет себя как частица по понедельникам, средам и пятницам, как волна — по вторникам, четвергам и субботам и вовсе ни с чем не сравнима по воскресеньям.

Сегодня физики предпочитают другую альтернативу. Они считают, что, рассматривая частицы как волны, могут описать все без исключения их свойства. Таким образом, на основе волновой механики можно правильно описать не только поведение объектов, подчиняющихся законам Ньютона, но также поведение объектов, подобных волнам, для которых законы Ньютона оказываются неприменимыми. Частицу можно определить теперь как

объект, который подчиняется законам волновой механики, но при соответствующих условиях может быть описан и на основе законов Ньютона.

### Описание частиц

К счастью, волновая механика все-таки позволяет сохранить представление о частицах как о «сгустках» вещества, если ввести в общую картину соответствующие этим «сгусткам» волны. Например, свободное движение электрона в пространстве следует описывать с помощью представления о распространяющемся волновом пакете примерно так, как изображено на рис. 96 и 97. В некоторой точке волнового поля находится и сама частица. Там, где нет волны, частицы не может быть вовсе, и наоборот. Высота волны (амплитуда) в каждой точке измеряет вероятность обнаружить частицу в этой точке. Строго говоря, вероятность пропорциональна квадрату амплитуды волны\*.

Здесь же заключен ответ на первый естественно возникающий вопрос: какова природа волн, сопровождающих частицы? Еще раз поясним, что мы можем говорить об их природе лишь постольку, поскольку знаем, какую роль они играют, а эта роль сводится к определению вероятностей. Таким образом, и сами волны — волны вероятности.

Здесь мы встречаемся с одной из основных идей волновой механики. Рассчитывая волны вероятности для данной частицы при различных условиях, можно рассчитать вероятность обнаружить частицу в той или иной области пространства. Внимательное изучение рис. 97—99 поможет вам яснее понять смысл такого вероятностного описания.

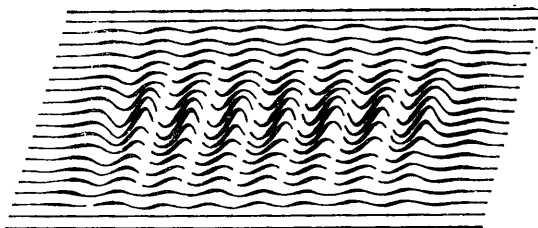
На рис. 98 изображена небольшая часть волны (см. рис. 96), взятая вдоль направления ее распространения (рис. 98, а). Квадрат амплитуды волны (рис. 98, б) везде положителен, поскольку даже отрицательная величина,

---

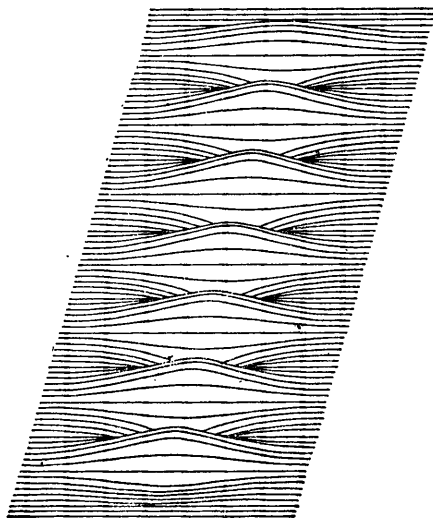
\* Иногда волны можно описать только с помощью комплексных чисел, содержащих действительную и мнимые части, и в этих случаях вероятность получается перемножением этих комплексных чисел на сопряженные с ними. Когда же комплексные числа не имеют мнимых частей, эта формула сводится к квадрату действительного числа.



Р и с. 96. Волновой пакет.

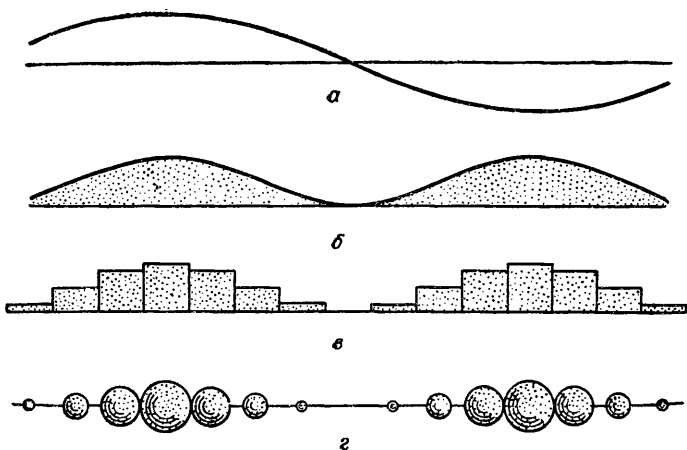


*a*



*б*

Р и с. 97. Две воображаемые картины волнового пакета описывающего свободное движение частицы

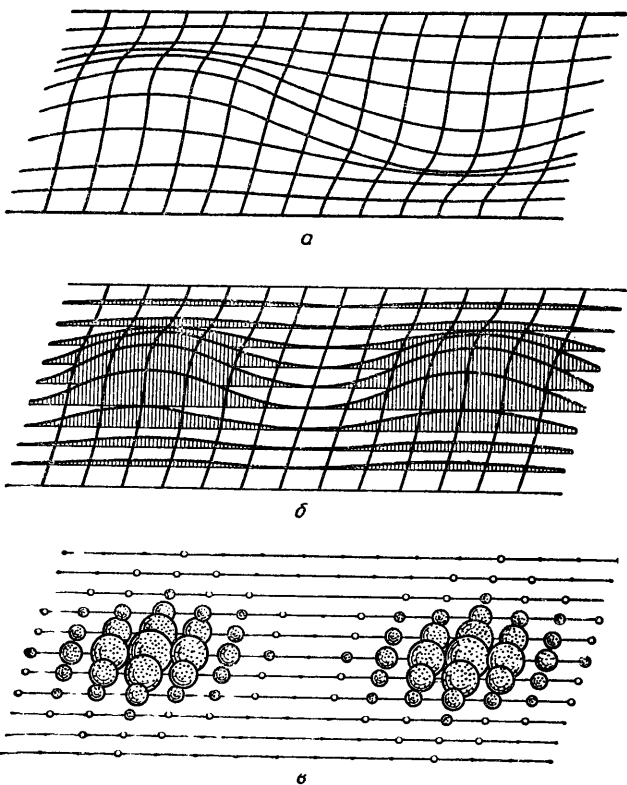


Р и с. 98. Часть волнового пакета, изображенного на рис. 96.

возведенная в квадрат, дает величину положительную. Квадрат амплитуды волны является мерой относительной вероятности найти частицу в различных точках волнового поля\*. Поскольку волна распространяется в пространстве, вместе с ней перемещаются вероятности, и это движение отражает движение частицы. Распределение вероятностей можно изобразить также с помощью распределения частот появления частицы в данных точках пространства с помощью столбчатой (рис. 98, в) или, наконец, шаровой диаграммы (рис. 98, г); на диаграмме диаметр каждого шара пропорционален относительной вероятности найти частицу в его центре. Такая диаграмма становится единственным способом изображения на одном рисунке распределения вероятностей в трех измерениях (к чему мы вскоре и перейдем).

На рис. 99 сделано то же построение для двумерной волны, что и на рис. 98 — для одномерной волны (см. рис. 96). Здесь изображены последовательно часть волны (рис. 99, а), квадрат ее амплитуды (рис. 99, б) и распределение относительных вероятностей (рис. 99, в).

\* Волновым полем называется та область пространства, точки которой в данный момент охвачены волновым процессом. — *Прим. ред.*

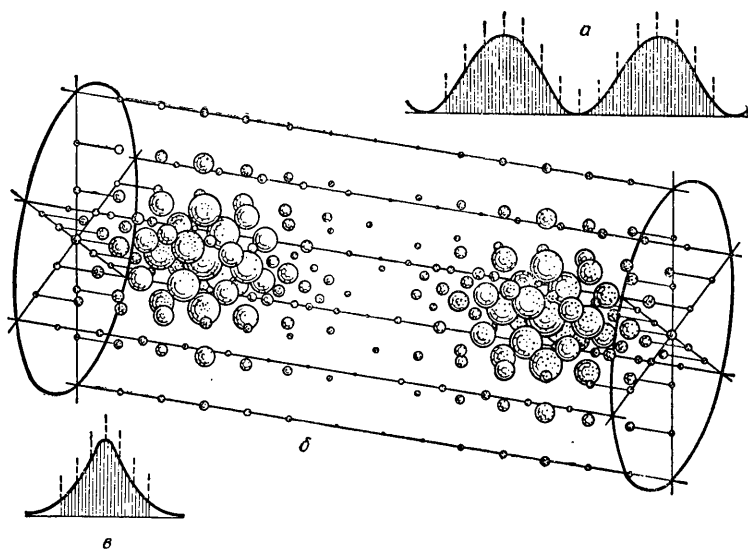


Р и с 99. Часть волнового пакета, изображенного на рис. 97.

На рис. 100 эти способы наглядного изображения применены к случаю трехмерной волны. В этом случае квадрат амплитуды волны, то есть вероятность, может быть изображен только с помощью поперечных сечений, взятых по различным направлениям (рис. 100, *a* и *в*), или построением шаров в различных точках (рис. 100, *б*). Для волны вероятности, изображаемой диаграммой на рис. 99, *б*, форма поперечного сечения, взятого вдоль волны, показана на рис. 100, *a*, а поперек — на рис. 100, *в*.

В волновой механике разработаны математические методы расчета формы волн вероятности и их возможных движений совершенно так же, как в механике Ньютона —



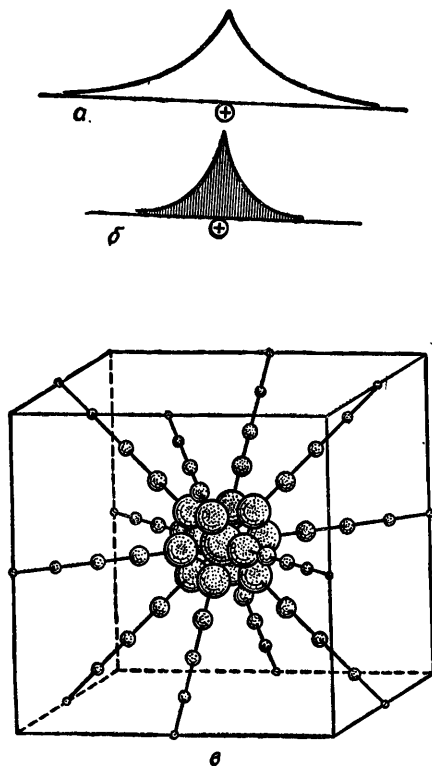


Р и с. 100. Распределение вероятности для трехмерной волны

методы расчета положений и возможного движения частиц — «сгустков» вещества. В настоящее время принято думать, что новые методы универсальны в смысле их применимости к любому объекту (ранее то же предполагалось относительно старых методов). Действительно, они с успехом применялись не только к электронам, но и к другим объектам. В общей схеме волновой механики электрон занимает рядовое место как объект, характеризующийся определенной массой и определенным электрическим зарядом.

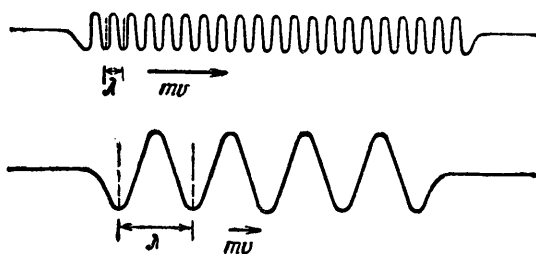
Поскольку электрон имеет отрицательный электрический заряд, он испытывает притяжение со стороны положительно заряженного ядра атома, и поэтому вероятность того, что в любой момент времени электрон находится вблизи ядра, выше вероятности обнаружить его на значительном удалении от ядра. Квадрат амплитуды волны электрона мог бы выглядеть, например, так, как показано на рис. 101 — с максимумом вблизи ядра. Здесь мы как раз встречаемся со случаем, когда «работает» первая основная идея волновой механики. Картина движения

электрона в атоме уже совсем не напоминает обращения частицы вещества по вполне определенной орбите вокруг ядра. Вместо этого предлагается описание электрона с помощью волны вероятности, которая концентрируется вблизи ядра и «стоит на месте» (то есть не меняется во времени). Так же как и в предыдущих случаях, на рис. 101 последовательно показаны: поперечное сечение волны (рис. 101, а), квадрат ее амплитуды (рис. 101, б) и трехмерное распределение вероятностей (рис. 101, в).



Р и с. 101. Стоячая волна электрона в атоме.

Если угодно, вы можете вообразить, что частица вещества носится по этой стационарной волне и ее амплитуда только указывает относительные промежутки времени, которые эта частица проводит в том или ином месте. Но



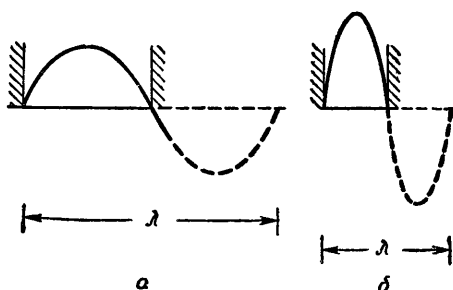
Р и с. 102. Длина волны ( $\lambda$ ) и импульс ( $mv$ ) быстрых и медленных частиц.

при этом обратите внимание на то, что волновая механика ни в коем случае не предлагает вам эксперимента по определению траектории этой частицы. Волновая механика может дать только выражение для волны вероятности (для волновой функции) и формулы для его использования\*. И возможно, мысль о том, что волна вероятности электрона «стоит на месте», поможет вам понять, почему эта электрически заряженная частица не излучает свою энергию в виде электромагнитных волн.

### Длина волны де Бройля

Вторая важная идея волновой механики связывает скорость частицы с длиной ее волны. Эта связь устанавливается соотношением, которое было выдвинуто Луи де Бройлем в 1923 году и легло в основу всего здания волновой механики. Уравнение де Бройля утверждает, что *импульс частицы* обратно пропорционален длине ее волны. Импульс частицы по определению равен произведению массы частицы на ее скорость; соответственно чем быстрее движется частица, тем короче длина ее волны. Волны вероятности быстро движущегося электрона и электрона, движущегося медленно, будут значительно отличаться друг от друга — так, как это схематически

\* Иначе говоря, если мы знаем волновую функцию, то в принципе мы можем вычислить любую физическую величину, описывающую состояние и поведение частицы (или системы частиц). — *Прим. ред.*



Р и с. 103. Уменьшение доступной для частицы области пространства при уменьшении длины волны.

изображено на рис. 102. Соотношение де Бройля имеет вид

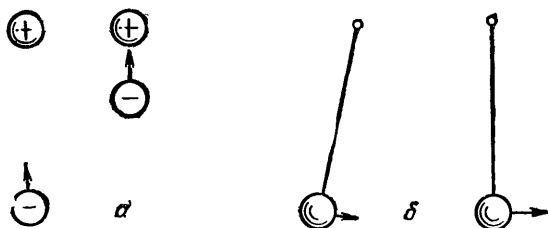
$$mv = \frac{h}{\lambda}.$$

где  $mv$  — импульс частицы,  $\lambda$  — длина ее волны,  $h$  — постоянная Планка, с которой вы познакомились при рассмотрении теплоемкости твердых тел.

Основываясь на указанных двух идеях — во-первых, о связи вероятности нахождения частицы в данной точке пространства с квадратом амплитуды ее волны в данной точке и, во-вторых, о связи между скоростью частицы и длиной ее волны, — можно без труда вывести некоторые качественные закономерности поведения атомов. Вот как, например, можно представлять себе теперь поведение электронов в атоме.

Если частица вынуждена находиться в малом объеме пространства, то длина волны этой частицы по необходимости должна быть короткой, чтобы она «поместилась» в отведенный ей объем (рис. 103). Но если длина волны мала, то в силу соотношения де Бройля скорость частицы должна быть велика. Отсюда сразу следует, что должна быть велика и кинетическая энергия, которая, как мы помним, пропорциональна квадрату скорости частицы. Следовательно, чтобы ограничить свободу частицы, «запереть» ее в малом объеме, требуется затратить энергию, то есть совершить работу.

Размышляя над тем, каким образом можно произвести работу над электроном, находящимся в атоме, и сообщить



Р и с. 104. Сравнение скоростей электрона в атоме (а) и груза при колебаниях маятника (б).

ему при этом кинетическую энергию, полезно вспомнить поведение маятника, описанное в гл. II. Когда вы отводите его в сторону, чтобы затем отпустить и тем самым возбудить колебания, вы производите работу против силы тяжести. Эта работа переходит в запас потенциальной энергии маятника. Когда вы затем отпускаете его, сила гравитации заставляет маятник опуститься и он приобретает скорость — его потенциальная энергия переходит в кинетическую.

Представьте себе теперь подобную процедуру над атомом. Если электрон выбивается из него, то при этом совершается работа против силы электростатического притяжения, действующей между положительно заряженным ядром и отрицательно заряженным электроном. Когда электрон получает возможность вернуться в атом, он движется по направлению к ядру, набирая скорость по мере приближения к нему. Чем ближе электрон к ядру, тем больше его скорость. В этом случае потенциальная энергия вновь переходит в кинетическую (рис. 104).

Другими словами, кинетическая энергия, необходимая электрону для того, чтобы «укоротить» свою длину волны и «уместиться» в атоме, заимствуется у потенциальной энергии, которой обладает электрон, находясь вдали от ядра.

Поскольку в обычных условиях атом представляет собой весьма устойчивую систему, говорят, что его электроны находятся в *стационарных состояниях*: они не получают и не отдают своей полной энергии. А именно кинетическая часть полной энергии электрона определяет длину его волны.

## Стационарные состояния

Проанализируем теперь некоторые следствия, вытекающие из понятия стационарного состояния — такого состояния, в котором находится электрон, если атом в целом остается неизменным. Если электрон пребывает в стационарном состоянии, не теряя и не получая энергии, форма его волны также не меняется. Небольшое размышление над этим фактом приводит к одному из самых интересных и важных результатов волновой механики.

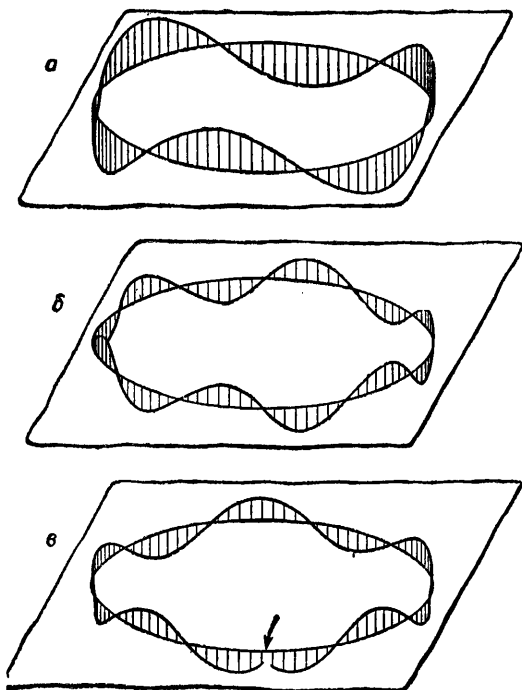
Он заключается в том, что если какая-то частица лишена возможности свободно «бороздить» пространство, потому что связана силами притяжения или просто вынуждена находиться в малом объеме пространства, то возможные значения полной энергии этой частицы уже не являются произвольными. Пример такого рода уже встречался нам в гл. III при рассмотрении теплоемкости. Гармонический осциллятор — частица, прикрепленная к положению равновесия пружиной\*, — может иметь значения энергии только из определенного набора, так что два соседних ее значения должны различаться на величину  $h\nu$ . Аналогично электрон, удерживаемый в атоме силой притяжения к ядру, может иметь значения энергии лишь из определенного набора.

Как это получается, легко увидеть на особенно простом, хотя и несколько искусственном примере частицы, находящейся в ограниченном объеме. Представьте себе, что частица вынуждена двигаться строго по окружности — точнее, внутри очень тонкой кольцевой трубки, концы которой соединены друг с другом. Для частицы все участки окружности выглядят одинаково, и все, что известно об этой частице, — это то, что она находится где-то на окружности; в остальном частица вольна сама выбирать себе место.

В этом случае волной вероятности частицы является простая волна того же типа, что и волны, изображенные для совершенно свободных частиц на рис. 96 и 102; волна сохраняет одинаковую форму на всей окружности. Но для этого, обойдя всю окружность, волна должна непре-

---

\* Разумеется, эта «пружина» может быть и воображаемой — важно лишь, чтобы возвращающая сила была квазипругой, то есть была пропорциональна отклонению от положения равновесия и направлена к нему. — *Прим. ред.*

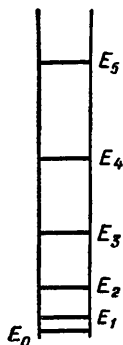


Р и с. 105. Частица, движущаяся по окружности.  
 а и б — разрешенные волны; в — запрещенная волна.

рывным образом переходить в себя (рис. 105). Ясно, что это возможно лишь в том случае, если волна ровно укладывается в окружности. Точнее, единственными разрешенными волнами являются такие, у которых длина волны уместается в длине окружности целое число раз. Если  $R$  — радиус окружности, то длина ее равна  $2\pi R$  и длины разрешенных волн даются равенством  $\lambda_n = 2\pi R/n$ , где  $n$  — любое положительное целое число.

Тот факт, что волны вероятности для частицы могут иметь лишь указанные длины, объясняет, почему частица может иметь только определенные значения энергии. Поскольку все время, пока частица находится на окружности, на нее не действуют никакие силы, энергия этой частицы является кинетической. Разрешенные значения ее длины волны приводят, согласно уравнению де Бройля,

Р и с. 106. Относительное расположение шести низших уровней энергии для частицы, движущейся по окружности.



к определенному набору допустимых значений ее скорости, а следовательно, и кинетической энергии (рис. 106).

Волны вероятности электрона в атоме подчиняются аналогичным принципам, но они несколько сложнее. В следующей главе мы рассмотрим эти волны и покажем, как с их помощью (используя также ограничения, связанные со спином и принципом Паули) можно на основе волновой механики объяснить периодическую систему элементов — наиболее мощное орудие исследования для химиков.



## ЭЛЕКТРОНЫ В АТОМАХ

*Появление целых чисел  
в волновой механике  
столь же естественно,  
как и в механике колеблющейся струны —  
в последнем случае число узлов  
всегда целое.*

ЭРВИН ШРЕДИНГЕР

---

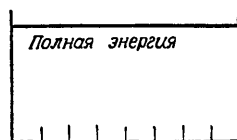
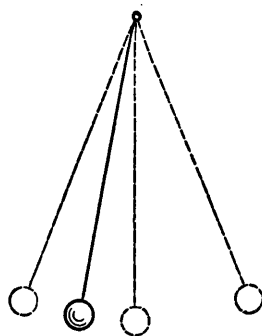
В атоме отсутствуют какие-либо трубки малого сечения, по которым могли бы двигаться электроны. Атом удерживает свои электроны совсем иным способом, который гораздо меньше стесняет их свободу, а именно положительно заряженное ядро атома притягивает отрицательно заряженные электроны. Электронам предоставлена возможность «освободиться» и «блуждать» в пространстве. Соответственно для электронов в атоме всегда имеется некоторая — правда, весьма малая — вероятность того, что один из них находится на большом расстоянии от атома.

Однако если электрон в атоме находится в стационарном состоянии, то наиболее вероятно встретить его вблизи ядра. По существу оказывается, что большинству стационарных состояний электрона отвечает нечто подобное орбитальным траекториям, «размазанным» в силу неопределенности координаты. Можно представить себе, что электрон с молниеносной быстротой движется по орбите вокруг ядра, причем при каждом обороте он прочерчивает иную траекторию.

Если движение электрона происходит так быстро, что последовательность молниеносно проходимых траекторий сливается в «шнур», то «плотность» этого шнура в разных точках пространства пропорциональна промежуткам вре-

Р и с. 107. Взаимные переходы кинетической и потенциальной энергий при колебаниях маятника.

мени, в течение которых электрон находился в этих точках. Другими словами, изменение плотности такого шнура от точки к точке отражает изменение вероятности найти электрон в соответствующих точках — разумеется, если бы вы нашли какой-нибудь способ проследить за ними. Поскольку такого способа не существует, вы с успехом можете представить себе движение электрона в виде шнура, состоящего из его траекторий, или, еще лучше, в виде волны, квадрат амплитуды которой является мерой плотности этого шнура.

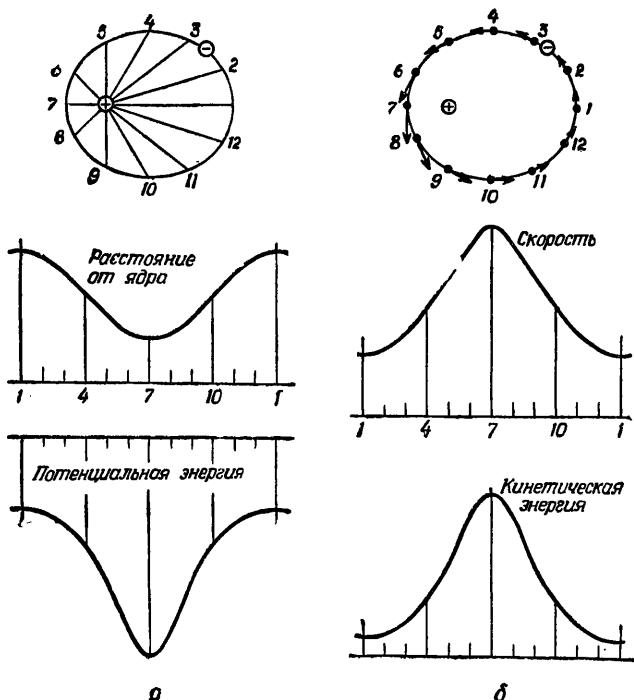


### Энергии и длины волн

Итак, для описания электрона нам снова приходится описывать его волну. Точно так же как набор разрешенных волн описывал поведение частицы в замкнутой трубке (см. конец гл. X), разрешенные для электрона волны описывают его поведение в атоме. Здесь вновь становится полезным считать электрон частицей вещества.

Внутри замкнутой трубки на такую частицу не действовали никакие силы; вся энергия частицы проявлялась в форме кинетической энергии. Разрешенные длины волн определялись просто длиной трубки, и в этом случае разрешенные значения скорости (а следовательно, и энергии) можно было вычислить по этим длинам волн.

В атоме дело обстоит не так просто, поскольку сила притяжения электрона к ядру зависит от расстояния между ними и изменяется во времени при движении электро-



Р и с. 108. Взаимные переходы кинетической и потенциальной энергий при движении электрона по эллиптической орбите в атоме.

на. С приближением к ядру скорость электрона возрастает, а при удалении уменьшается; таким образом, длина волны электрона изменяется во время его движения. Полная энергия электрона состоит из кинетической и потенциальной частей, причем соотношение между ними непрерывно меняется.

Аналогичные взаимные переходы между кинетической и потенциальной энергиями происходят у маятника и гармонического осциллятора, как показано в гл. II. В крайних точках полная энергия маятника становится целиком потенциальной, при прохождении положения равновесия — целиком кинетической, а в промежуточных точках маятник обладает обоими видами энергии в той или иной пропорции. Рис. 107 показывает, как изменя-

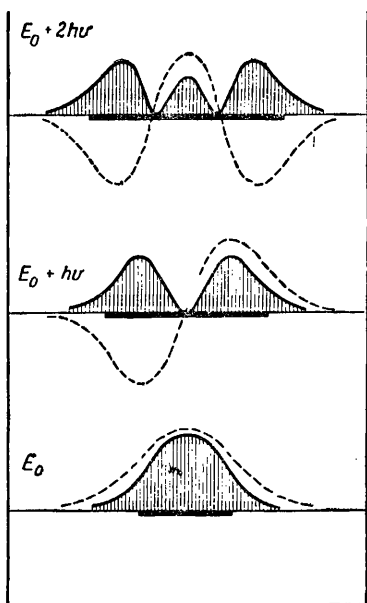
Р и с. 109. Волны вероятности и квадраты амплитуд для трех разрешенных состояний с наименьшей энергией у гармонического осциллятора.

ется эта пропорция в каждый данный момент в зависимости от отклонения маятника.

Соответствующее поведение в атоме электрона, трактуемого как частица, иллюстрирует рис. 108. При обращении электрона по эллиптической орбите, в одном из фокусов которой находится ядро (в полной аналогии с обращением планеты вокруг Солнца), в одних участках орбиты его потенциальная энергия (рис. 108, а) будет «переходить» в кинетическую (рис. 108, б), в других — наоборот. Сумма обоих видов энергии останется постоянной до тех пор, пока электрон не приобретет или не потеряет энергию за счет излучения или в результате столкновения с какой-либо другой частицей.

Чтобы получить информацию о разрешенных энергиях, мы, следовательно, не можем использовать соотношение де Бройля тем же простым путем, как для частицы в круглой трубке. Но волновая механика дает нам математический аппарат для вычисления формы соответствующих волн. Длина этих волн меняется от точки к точке; именно изменение длины волны обеспечивает постоянство полной энергии — суммы кинетической и потенциальной энергий (напомним, что кинетическая энергия определяется длиной волны электрона, а потенциальная — его расстоянием от ядра).

Прежде чем рассмотреть, как может распределяться вероятность нахождения электрона в атоме, изучим форму волн вероятности, которые на основании волновой механи-



ки следовало бы приписать маятнику. Напомним, что квантовая теория разрешает полной энергии принимать лишь определенные значения; в частности, она может увеличиваться лишь на величину  $h\nu$ , где  $\nu$  — частота колебаний маятника. Каждому из разрешенных значений энергии волновая механика приписывает соответствующую разрешенную форму волны (рис. 109).

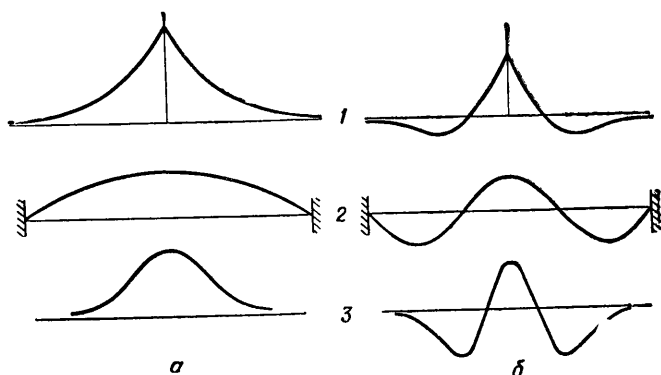
### Атомные состояния

Поскольку электронные волны в атоме распространяются в трех измерениях, их можно изобразить графически лишь с помощью сечений. На рис. 110 показаны такие сечения для двух разрешенных видов волн (рис. 110, *a* и *б*) в следующих физических системах: 1) электрон в атоме водорода, 2) частица в ограниченном пространстве одного измерения и 3) маятник.

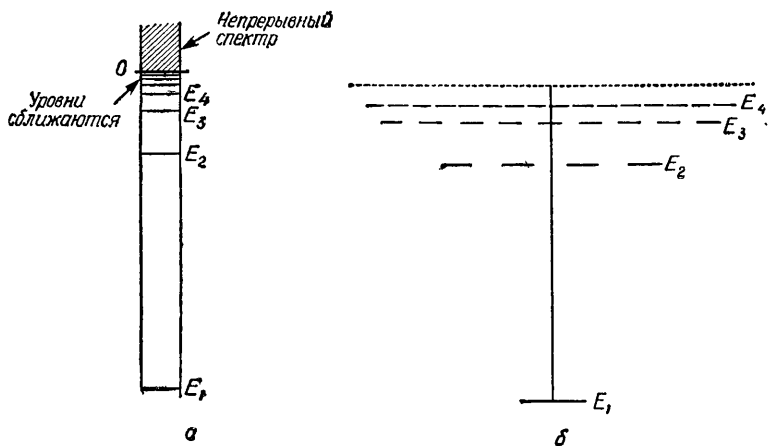
Тот факт, что все электронные волны в атоме имеют «хвост», уходящий на бесконечно большое расстояние, показывает, что электрон в принципе может «путешествовать» по всему пространству, но наиболее вероятно встретить его вблизи ядра. Если волна электрона совпадает с одной из волн, изображенных в верхней части рис. 110, то вероятнее всего обнаружить электрон точно на ядре.

Оказывается, что уровни энергии электрона, соответствующие его возможным волнам в атоме водорода, можно расположить, как показано на рис. 111, *a*. В отличие от уровней энергии маятника, о которых говорилось в гл. I, и частицы, движущейся по окружности (рис. 106), расстояние между уровнями энергии электрона в атоме водорода убывает с возрастанием самой энергии. Поэтому, приобретая достаточную энергию, электрон может покинуть атом, и тогда его энергия будет изменяться непрерывно (непрерывный энергетический спектр). На рис. 111, *a* за нулевой уровень отсчета энергий, как обычно, выбрана энергия состояния, в котором электрон покоится очень далеко от ядра.

Определенные (дискретные) уровни энергии были разрешены электронам уже в ранней теории атома Бора — Резерфорда (см. гл. VI). Согласно этой теории, электрон, обладающий одной из разрешенных энергий, мог двигаться также лишь по одной из разрешенных орбит, входящих в ограниченный набор. Низшему значению энергии



Р и с. 110. Формы волны вероятности для двух состояний, разрешенных электрону в атоме (1), частице, движущейся по прямой (2) и гармоническому осциллятору (3).



Р и с. 111. Энергетический спектр атома водорода.  $a$  — разрешенные уровни энергии  $E_n$  для электрона,  $b$  — соответствующие этим уровням  $n^2$  разрешенных состояний (число горизонтальных черточек).

соответствовала лишь одна разрешенная орбита, следующему за ним — четыре и т. д.

Волновая механика вместо представления о разрешенных орбитах ввела представление о разрешенных волнах и соответствующих им разрешенных распределениях вероятности. Эти волны суть не что иное, как разрешенные стационарные состояния, каждому из которых отвечает определенное значение энергии.

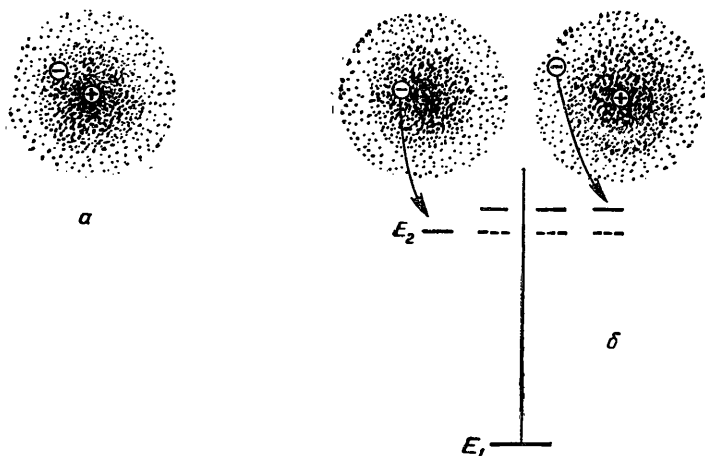
Другими словами, разрешенные стационарные состояния коррелированы с разрешенными энергиями, и обычно имеется несколько возможных состояний с одинаковыми значениями энергии электрона (в точном соответствии с несколькими орбитами в «старой» квантовой теории).

Для атома водорода, имеющего всего один электрон, можно точно вычислить разрешенные состояния и их энергии. На рис. 111, б изображены те же уровни энергии, что и на рис. 111, а, но каждому уровню  $E_n$  соответствуют еще и  $n^2$  черточек, символизирующих число независимых состояний, в которых может находиться электрон с данным значением энергии  $E_n$ .

### Многоэлектронные атомы

Любой атом, устроенный более сложно, чем атом водорода, имеет два или более электронов; отрицательно заряженные электроны отталкивают друг друга, и поэтому определить разрешенные состояния и их энергии становится сложнее. Чтобы все же рассмотреть эти состояния и энергии, следует принять во внимание два обстоятельства. Прежде всего ядро любого другого атома обладает большим положительным зарядом, чем протон — ядро атома водорода. Следовательно, оно будет сильнее притягивать каждый из имеющихся в атоме электронов. Но следует учесть, что этому притяжению будут противодействовать силы отталкивания со стороны электронов, находящихся близко к ядру. Другими словами, каждый электрон частично экранирован от ядра зарядом противоположного знака — этот заряд создан облаком электронов между ядром и данным электроном (рис. 112, а).

Влияние этих новых факторов (большой заряд ядра и наличие экранирующего размазанного облака электронов вокруг него) мы можем учесть, вводя определенные предположения (пока, правда, довольно грубые) о харак-

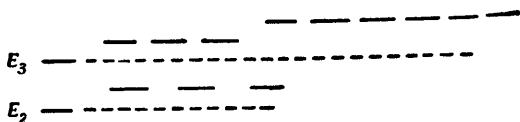


Р и с. 112. Эффект экранирования в многоэлектронном атоме. *a* — электрон экранирован от ядра электронами внутренних оболочек; *b* — положение энергетических уровней электронов, близких к ядру и, следовательно, менее экранированных (слева) и более далеких — сильнее экранированных (справа).

тере состояний, которые разрешено занимать электрону в таком атоме. Например, естественно ожидать, что при увеличении заряда ядра величина максимума вероятности нахождения электрона вблизи ядра станет еще больше ввиду возрастания силы притяжения электрона к ядру. Средняя потенциальная энергия электрона должна будет уменьшиться, так как большую часть времени он будет проводить ближе к ядру. Соответственно должна возрасти средняя кинетическая энергия электрона, что связано с ограничением движения электрона меньшей областью пространства. Однако выигрыш в кинетической энергии превысит проигрыш в потенциальной, и, следовательно, полная энергия электрона в указанном состоянии понизится.

Состояние, отвечающее максимуму вероятности нахождения электрона на некотором небольшом расстоянии от ядра при увеличении заряда ядра, изменилось бы действительно очень сильно, если бы в атоме не было других электронов. Электроны, пребывающие большую часть времени вблизи ядра, частично экранируют заряд ядра от остальных электронов, располагающихся вдали от него.





Р и с. 113. Энергии некоторых разрешенных состояний для электрона в многоэлектронном атоме.

При этом полная энергия электронов понизится за счет увеличения заряда ядра уже не так сильно. Роль этого обстоятельства иллюстрируется графически на рис. 112, б. Результирующее влияние обоих этих факторов на разрешенные состояния электронов в многоэлектронном атоме и на соответствующие энергии схематически показано на рис. 113. Некоторые из состояний, соответствующие одному и тому же значению энергии в одноэлектронном атоме (рис. 111, б), в многоэлектронном атоме «расщепляются», то есть начинают соответствовать различным энергиям.

Объясняя таким способом поведение электронов в атомах, казалось бы, следует ожидать, что все электроны можно будет найти в одном и том же состоянии — состоянии с наименьшей полной энергией. Так, любая механическая система, если предоставить ей такую возможность, всегда найдет способ отдать энергию окружающим телам и постарается занять положение с наименьшей доступной ей энергией. В свою очередь внешние воздействия могут повысить значения энергии системы, если энергетические резервы этих воздействий достаточно велики, и, кроме того, имеется механизм передачи в систему энергии от внешних источников. Но наименьшее значение энергии, доступной электрону в атоме, находится намного ниже следующего (более высокого) разрешенного значения. Окружающие атом тела, как правило, слишком бедны энергией для того, чтобы сообщить требуемое ее количество сколько-нибудь заметному числу электронов.

Поэтому совершенно неожиданным оказывается, что отнюдь не все электроны находятся в состоянии с наименьшей энергией. Эксперименты свидетельствуют о том, что в любом случае каждое из доступных электронам состояний в атоме может быть занято не более чем двумя из них. Это состояние занимают, например, единственный электрон атома водорода и оба электрона атома гелия.

Но во всех остальных элементах, начиная с лития, дополнительные электроны вынуждены занимать состояния с более высокой энергией.

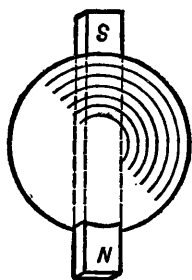
### Спин и принцип Паули

В поисках объяснения столь странного поведения электронов Паули пришел к формулировке закона, который назвал *принципом запрета* для электронов. В дальнейшем оказалось, что этот принцип описывает поведение электронов не только в изолированных атомах, но также в молекулах и твердых телах, о чем и пойдет речь в следующих главах.

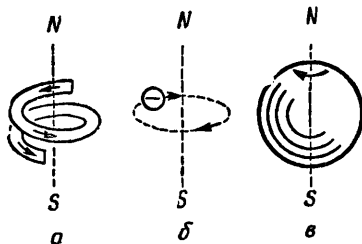
Незадолго перед тем, как Паули выдвинул свой принцип, Уленбек и Гаудсмит, изучая атомные спектры в сильных магнитных полях, пришли к следующему выводу: электрон не только обладает электрическим зарядом, но является также магнитным диполем — иначе говоря, электрон слегка напоминает миниатюрный магнит. Магнитный момент такого диполя можно было бы, вообще говоря, трактовать как эффект постоянного кругового электрического тока.

Очень важно не путать магнитный диполь электрона, открытый Уленбеком и Гаудсмитом, с магнитным моментом, возникающим при движении электрона по орбите вокруг ядра. Такое движение, несомненно, приводит к возникновению магнитного поля и дипольного магнитного момента, но, кроме того, электрон несет с собой еще и «собственный» магнитный диполь (рис. 114). Поскольку электрон обладает отрицательным электрическим зарядом (а наблюдаемое магнитное действие могло бы быть вызвано движением такого заряда по кругу), то иногда для наглядности собственный магнитный момент электрона связывают с собственным вращением электрона как заряженного по объему крошечного шарика (рис. 115, в). Исходя из такой наглядной модели и было введено название *спин\** (от *англ.* to spin — вращаться. — *Ред.*);

\* К сожалению, автор ввел понятие спина (электрона), не дав его физического определения. Очевидно, это не случайно. Пользуясь языком классической физики, дать наглядное пояснение, видимо, и невозможно. Поэтому без пояснений просто сообщим, что спин электрона — это его собственный механический момент (разумеется, вектор). Тем, кто пожелает вникнуть в этот вопрос глубже, следует обратиться к другим источникам — книгам по квантовой механике. — *Прим. ред.*



Р и с. 114. Электрон как миниатюрный магнит



Р и с. 115. Трактовка магнитного момента электрона как магнитного момента тока.

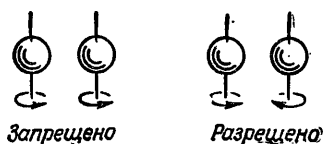
*а* — виток соленоида (катушки с током); *б* — заряженная частица, движущаяся по круговой орбите; *в* — вращающийся заряженный шар.

наличие у электрона спина и приводит к образованию дипольного магнитного момента.

На основе спектроскопических данных Уленбек и Гаудсмит заключили также, что в приложенном извне магнитном поле спин электрона может принимать только одно из двух возможных значений. Поведение электрона дает основание считать, что его собственный магнитный дипольный момент всегда одинаков и, следовательно, электрон всегда вращается с одной и той же угловой скоростью — правда, это вращение может быть направлено либо по часовой стрелке, либо против.

Тот факт, что величина спина ограничена двумя возможными значениями, немного напоминает ограничения квантовой теории и волновой механики на возможные состояния и энергии электрона. На языке этих теорий можно сказать, что спин электрона, по-видимому, столь сильно квантуется в присутствии магнитного поля, что может принимать лишь два значения; обнаружив одно из них, говорят, что «спин направлен вверх», а обнаружив другое — что «спин направлен вниз»\*.

\* Говорят еще: спин направлен «влево» или «вправо», а также «по полю» или «против поля». Возникнув первоначально как наглядное представление, как жаргон, эта терминология в научном физическом языке стала стандартной. — *Прим. ред.*



Р и с. 116. Запрещенные и разрешенные направления спинов двух электронов, находящихся в одном и том же энергетическом состоянии.

Очевидно, что с приближением друг к другу электроны попадают в область действия магнитного поля (независимо от того, приложено ли магнитное поле извне). На каждый из электронов действует магнитное поле спинового магнитного момента другого электрона — электроны взаимодействуют друг с другом так же, как взаимодействовали бы два маленьких магнита.

Гипотеза Паули заключалась в том, что, если два электрона находятся в одном и том же стационарном состоянии (или, выражаясь языком «старой» квантовой теории, находятся на одной орбите), их спины могут принимать лишь одно из указанных значений. Согласно этому правилу, спины таких электронов не могут быть ориентированы в одном направлении, но обязательно — в противоположных (рис. 116). Состояния, в которых оба спина направлены одинаково, физически невозможны и должны быть исключены из рассмотрения.

### Заполнение оболочек

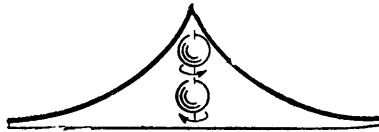
Рассмотрим теперь некоторые далеко идущие следствия принципа Паули, который помогает объяснить поведение электронов в атомах. Одно из разрешенных состояний электрона в атоме соответствует наименьшему возможному значению энергии электрона. Единственный электрон атома водорода обычно находится именно в этом состоянии. Сообщая электрону достаточную энергию извне, можно возбудить его и перевести в другое разрешенное состояние с более высоким значением энергии. Однако возбужденный электрон быстро найдет какой-либо способ лишиться избытка энергии, отдав ее окружающим телам, и вернуться в разрешенное состояние с наименьшей энергией.

В атоме гелия оба электрона в обычных условиях также находятся в разрешенном состоянии с наименьшей энергией. Поскольку они занимают одно и то же состояние, их спины, согласно принципу Паули, противоположны: один направлен вверх, другой — вниз (рис. 117).

В атоме лития насчитывается три электрона, и если бы выбор состояния определялся только значением энергии электронов в этом состоянии, третий электрон занимал бы также состояние с минимальной энергией. Но если бы третий электрон действительно занял это состояние, его спин был бы направлен вверх или вниз; однако в основном состоянии уже находятся два электрона, у одного из которых спин направлен вниз, а у другого — вверх. Таким образом, добавление третьего электрона противоречило бы принципу Паули, и потому третий электрон занимает следующее состояние с более высокой энергией (рис. 118, а).

Заметим, что литий начинает новый ряд в периодической таблице. Состояние, которое вынужден занять его третий электрон — одно из четырех возможных состояний в электронной оболочке, следующей за основной. Каждый последующий элемент в ряду лития приобретает еще один электрон. У неона электроны занимают все четыре состояния, имеющиеся в оболочке, причем в каждом из них находится по два электрона с противоположно направленными спинами (рис. 118, б). В натрии добавочному электрону приходится занять состояние, принадлежащее следующей оболочке, и потому натрий открывает следующий ряд периодической таблицы.

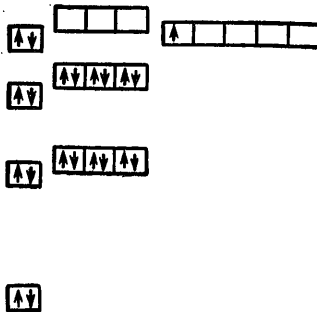
Если бы энергии состояний во всех атомах были расположены так, как показано на рис. 111, б, то период, начинающийся с натрия, включал бы 18 элементов, что соответствует заполнению оболочки из девяти состояний, в каждом из которых «сидит» по два электрона. Однако в действительности электроны, заполняющие внутренние оболочки, эффективно экранируют заряд ядра от внешних электронов в пяти состояниях из девяти. После того как восемь электронов заполняют четыре состояния из девяти, энергия следующего электрона будет ниже, если он займет разрешенное состояние, несколько напоминающее разрешенное состояние самого внешнего электрона в литии или натрии.



Р и с. 117. Два электрона с противоположными спинами в атоме гелия.



Р и с. 118. Электроны и их спины в атомах лития и неона.  
 а — основные ( $E_1$  и  $E_2$ ) уровни лития (пунктиром показаны следующие — более высокие — разрешенные состояния); б — пять основных (с низшей энергией) уровней в атоме неона, занятых электронами.



Р и с. 119. Примерное расположение атомных состояний по энергиям, показывающее, почему со скандия начинается переходный период между II и III группами периодической системы.

Именно этот «внешний» электрон делает калий еще одним щелочным металлом, помещая его в первую группу элементов периодической системы, так что калий открывает новый период. В атоме кальция к «внешнему» электрону калия присоединяется еще один — с противоположным спином. С этого момента происходит дальнейшее заполнение электронами ранее пропущенных пяти состояний, и таким образом возникает первый переходный период.

На рис. 119 состояния электронов в атомах изображены в виде ячеек, расположенных на разных уровнях. Чем выше уровень, на котором находится ячейка, тем выше энергия состояния, которое его изображает. Эти уровни не отражают истинного масштаба энергий — они лишь указывают на их относительное расположение.

Рис. 119 схематически показывает лишь порядок заполнения атомных уровней электронными парами при образовании новых элементов. Но ни одна из схем такого типа не может точно описать действительный порядок заполнения, поскольку с увеличением заряда ядра и соответствующим возрастанием числа электронов расположение уровней меняется по высоте, а иногда уровни могут даже изменить свое относительное расположение.

В многоэлектронных атомах нам приходится вообще отказаться от надежды точно вычислить волновые функции разрешенных электронных состояний. Число взаимодействующих частиц (ядро плюс все электроны) слишком велико для того, чтобы эту математическую задачу можно было решить точно. Очевидно, что рассчитать волновые функции электронов в твердых телах, где имеется уже не один атом, а  $N$  атомов ( $N$  порядка числа Авогадро, которое равно  $6,02 \cdot 10^{23}$ ), возможно лишь с еще меньшей точностью. Но в следующей главе вы с удивлением обнаружите, насколько хорошо могут описывать поведение электронов в молекулах и твердых телах принципы волновой механики, о которых говорилось в гл. X и XI.

## ЭЛЕКТРОНЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

*Для того чтобы получить  
непротиворечивое описание атомных явлений,  
необходимо еще в большей мере  
отказаться от наглядных представлений.*

НИЛЬС БОР

---

Заложив в 1925 году основы волновой механики, Шредингер применил ее для вычисления стационарных состояний электрона в атоме водорода и энергий, соответствующих каждому такому состоянию. Вычисленные значения энергий почти в точности соответствовали той информации, которая была накоплена в экспериментах на водороде. Достижение Шредингера состояло в том, что впервые в истории развития физики удалось с помощью волновой механики построить глубокое описание поведения электронов в веществе.

В большей части последующих работ новая теория использовалась для объяснения поведения изолированных атомов. Но спустя три года Арнольд Зоммерфельд применил эту теорию к твердым телам. Он показал, каким образом волновая механика Шредингера, дополненная принципом Паули, может объяснить поведение свободных электронов в металле. Несмотря на простоту метода Зоммерфельда, он помог убедительно показать, почему в металле свободные электроны не дают вклада в теплоемкость; таким образом было устранено одно из принципиальных противоречий, о которых упоминалось в начале гл. X.



## Свободные электроны в металлах

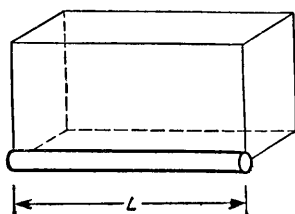
Для построения простой квантовомеханической теории поведения электронов в металле Зоммерфельд предположил, что электроны перемещаются внутри металла совершенно свободно, но покинуть его не могут. Первая часть предположения — о том, что электроны в металле совершенно свободны, — является, конечно, сильным упрощением. Как бы «свободны» ни были электроны в реальном металле, они всегда «чувствуют» на себе воздействие оставленных ими ионов. Однако такое приближение создает нам хорошую основу для дальнейшего описания.

Вторая часть предположения, состоящая в том, что электроны не могут покинуть металл, гораздо лучше. Действительно, электроны в обычных условиях не могут выйти из металла, если только он не нагрет очень сильно или не включен в электрическую цепь, по которой течет электрический ток, так что на одном конце металл теряет электроны, но пополняет их запас на другом. Условие, что электроны не покидают металл, по существу означает, что движение каждого электрона ограничено в пространстве. Следовательно, электрон вновь будет обладать разрешенным набором дискретных стационарных состояний аналогично ситуации, описанной в гл. XI.

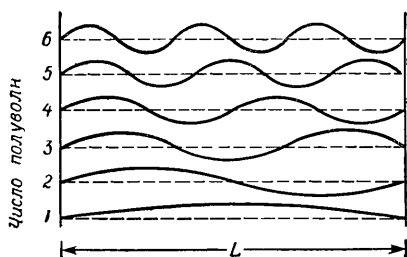
Изучая поведение частицы, свободно движущейся по окружности (рис. 105), мы уже встречались с волнами, очень напоминающими волны вероятности для электрона, свободно движущегося в «ящике» — пространстве, ограниченном непроницаемыми стенками. Это означает, что электроны принуждены двигаться по прямым отрезкам (а не окружностям), каждый из которых имеет два конца, за которые электрон не может выйти (рис. 120).

Таким образом, в этом случае электронная волна будет простой волной того же типа, что и для электрона, обращающегося по окружности; правда, теперь волновая функция должна обращаться в нуль на обоих концах отрезка. Это возможно только для волн, половина длины которых укладывается на длине отрезка в точности четное число раз. Некоторые из разрешенных типов волн показаны на рис. 121.

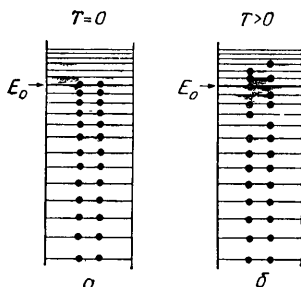
Электроны, свободно движущиеся вдоль отрезка прямой, имеют лишь кинетическую энергию (и не имеют энергии потенциальной), как и электроны, двигающиеся по



Р и с. 120. Простейший «ящик», ограничивающий движение электронов, — узкая трубка длиной  $L$ .



Р и с. 121. Первые шесть возможных волн, которые соответствуют состояниям с наименьшей энергией для электрона, находящегося в трубке, изображенной на рис. 120 (одномерное движение — вдоль трубки).



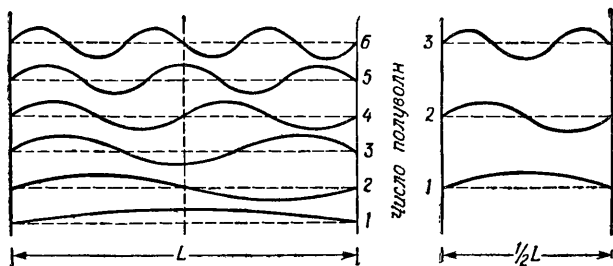
Р и с. 122. Электроны на энергетических уровнях в металле. *a* — при абсолютном нуле ( $T = 0$ ) все уровни вплоть до  $E_0$  заняты электронами (на каждом уровне два электрона с противоположными спинами); *б* — при повышении температуры ( $T > 0$ ) часть электронов с уровней, близких к  $E_0$  (то ниже  $E_0$ ), переходит за счет теплового возбуждения на уровни  $E > E_0$ .

окружности. Применяя то же рассуждение, что и в гл. X, можно найти разрешенные значения их энергии. Совершенно аналогичные рассуждения можно провести и для электронов,двигающихся не только по отрезку прямой, но и в трехмерном «ящике» (см. рис. 120), который лучше моделирует кусок металла.

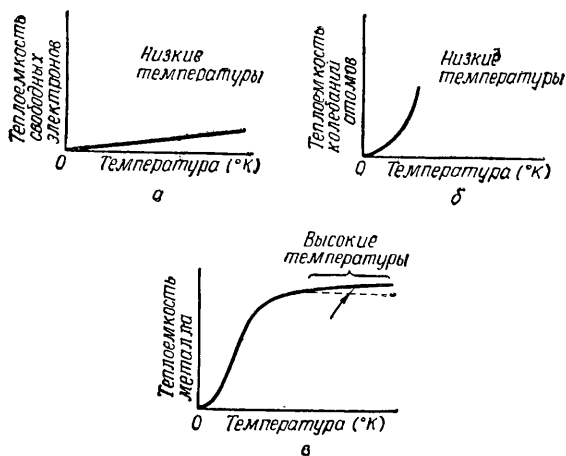
Принцип Паули указывает далее порядок распределения электронов по этим разрешенным состояниям. Поскольку лишь два электрона — один со спином вверх, а другой со спином вниз — могут занимать любое из этих состояний, электроны будут заполнять разрешенные состояния с минимальной энергией парами (в точности так же, как это было при построении атома, см. гл. XI) до тех пор, пока все электроны не разместятся по разрешенным состояниям. Но в металле так много свободных электронов, что некоторым из них придется занять состояния с очень высокой энергией (рис. 122).

С первого взгляда можно было бы подумать, что это рассуждение связано с большими размерами куска металла, в котором находится очень большое число электронов, и оно становится неприменимым к металлическим пылинкам микроскопических размеров. Но чем меньше размеры «ящика», тем больше расстояние между разрешенными уровнями энергии (рис. 123). Напротив, удвоение размеров кристалла в нашей модели приводит к уменьшению вдвое расстояний между разрешенными уровнями, но в то же время удваивается число электронов, которые необходимо разместить. Таким образом, в состоянии с наивысшей энергией — а его придется занять некоторой паре электронов, — энергия этих электронов будет одной и той же независимо от длины отрезка, внутри которого они двигаются (при этом важно только, чтобы общее число электронов было пропорционально длине отрезка).

Аналогичным образом если «ящик» имеет большие размеры (см. рис. 120), то уменьшение числа электронов в точности компенсируется возрастанием промежутка между разрешенными уровнями энергии. Для ящиков любых размеров и формы всегда найдется несколько электронов, обладающих одинаковой и очень высокой энергией. Значение этой энергии зависит только от числа электронов в единице объема. Следовательно, в любом металле, который наша модель хорошо описывает, энергия наиболее быстрых (высокоэнергетических) электронов зависит



Р и с. 123. Первые возможные волны, соответствующие состояниям с наименьшей энергией (см. рис. 121). Правая часть схемы показывает эффект сокращения вдвое длины металлического образца.



Р и с. 124. Температурная зависимость теплоемкости. *a* — линейная зависимость для свободных электронов в металле; *б* — зависимость по закону  $T^3$  для кристаллической решетки при очень низких температурах; *в* — суммарная зависимость для металла в целом. При высоких температурах небольшой наклон кривой по сравнению с постоянным значением, даваемым законом Дюлонга и Пти (пунктир), обусловлен добавкой за счет свободных электронов.

только от природы материала, а не от размеров или формы образца.

Попробуем теперь представить себе, что происходит при нагревании электронного газа. Поскольку теплота — это одна из форм энергии, поглощение тепла электронным газом сводится к тому, что часть электронов переходит в состояния с более высокой энергией. Но при этом электрон с низкой энергией нельзя перевести путем возбуждения ни в одно из состояний с более высокой энергией, уже занятое парой других электронов.

Иначе говоря, электронная система будет поглощать тепло лишь за счет переходов электронов в незанятые состояния. Но эти переходы могут происходить только в состояния с очень высокой энергией, которые находятся выше верхней границы занятых уровней энергии; величина тепловой энергии слишком мала, чтобы сделать это, если электрон уже в невозбужденном состоянии не обладает достаточным запасом энергии. Поэтому тепловая энергия может возбудить лишь те электроны, которые находятся непосредственно вблизи границы занятых уровней (эта граница называется *уровнем Ферми*. — *Ред.*). По этой причине в металле свободные электроны могут поглотить лишь пренебрежимо малое количество тепла. Электронный газ практически не дает вклада в теплоемкость металла при обычных условиях; в основном тепло поглощает колеблющаяся атомная решетка (см. гл. II и III).

Существуют, однако, особые условия, при которых можно обнаружить теплоемкость электронного газа; можно даже заранее предсказать способы ее обнаружения, а именно следует измерить зависимость теплоемкости от температуры в области очень низких температур.

При возрастании температуры тепловая энергия окружающей электронный газ среды также возрастает, но при этом все большее количество электронов переходит на высшие уровни энергии. Оказывается, что теплоемкость электронного газа прямо пропорциональна температуре, при которой она измеряется, как это изображено на рис. 124, а.

При очень низких температурах решеточная теплоемкость, то есть теплоемкость колебаний атомов, как было установлено в гл. III, подчиняется совершенно другому закону (рис. 124, б). Следовательно, при очень низких тем-

пературах на фоне решеточной теплоемкости может быть выделена крошечная теплоемкость, пропорциональная температуре; эту теплоемкость можно приписать электронному газу\*.

Теплоемкость электронного газа может быть отделена от решеточной также и при очень высоких температурах — там, где теплоемкость за счет колебаний атомов в соответствии с законом Дюлонга и Пти приобретает постоянное значение и далее не меняется с температурой. Тогда теплоемкость электронного газа, по-прежнему возрастающая пропорционально температуре, обеспечит небольшой положительный наклон общей кривой теплоемкости по отношению к линии постоянного значения, даваемого законом Дюлонга и Пти (рис. 124, в).

### Молекула водорода

Чтобы лучше описать поведение электронов в твердых телах, мы должны учесть наличие атомов — бывших «владельцев» электронов. Электроны в металле покидают свои атомы и продолжают движение не в пустом ящике, а в ящике, заполненном решеткой положительных ионов.

При построении модели металла (даже в предположении о пустом ящике) мы весьма грубо и как бы «тайком» учли наличие этих ионов. Мы считали, что электроны не могут покинуть ящик из-за притяжения положительными ионами. Если бы этих сил притяжения не было, отрицательно заряженные электроны немедленно разлетелись бы во всех направлениях.

Но ионы оказывают и другое, более тонкое действие на электроны. Поскольку каждый ион притягивает каждый электрон, вероятность найти какой-либо электрон вблизи иона несколько больше, чем вдали от него. Это обстоятельство влияет на форму электронных волн, которые выглядят в этом случае несколько иначе, чем прос-

---

\* При очень низких температурах вблизи абсолютного нуля решеточная теплоемкость пропорциональна  $T^3$ , и, следовательно, теплоемкость электронного газа (пропорциональная  $T$ ), малая при любых температурах, оказывается больше решеточной (амплитуды тепловых колебаний атомов вблизи  $T=0$  ничтожно малы; сохраняются, правда, так называемые нулевые колебания, но их энергия не зависит от температуры и не дает никакого вклада в теплоемкость). — *Прим. ред.*

тые волны для электрона в пустом ящике, изображенные на рис. 121.

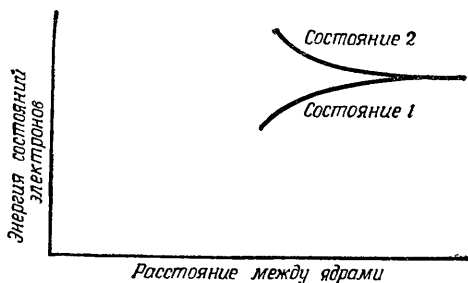
Удобно подойти к описанию этого явления, забыв на время о «ящиках» и думая о том, как повели бы себя электроны в простейшем из возможных объектов, содержащем больше одного положительного притягивающего иона. Таким объектом является молекула водорода. Менее чем через два года после того, как Шредингер заложил основы волновой механики, Вальтер Гайтлер и Фриц Лондон показали, как новая теория может описать ковалентную связь атомов водорода в этой молекуле.

В молекуле водорода два электрона двигаются по орбитам вокруг двух положительных притягивающих ядер. Если эти два ядра находятся на большом расстоянии друг от друга, то суммарная энергия двух электронов принимает наиболее низкое значение, когда один из электронов находится вблизи одного ядра, а другой — вблизи второго. Два ядра и два электрона образуют в этом случае два изолированных атома водорода. Иначе говоря, два ядра предлагают двум электронам выгодные энергетические состояния, а именно состояния, соответствующие наименьшей энергии двух атомов.

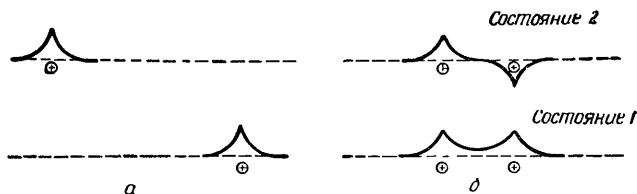
Оба эти состояния сохраняются и при сближении двух ядер, однако в этом случае им соответствует уже иное значение энергии. Разница в значениях энергии становится тем ощутимее, чем ближе друг к другу подходят два ядра (рис. 125). Оба электрона занимают состояние с наименьшей энергией, причем спины их направлены в противоположные стороны.

Итак, энергия пары электронов может понизиться при сближении атомов. Этого достаточно, чтобы сделать следующее утверждение: ядра будут сближаться до тех пор, пока действующее между ними электростатическое отталкивание не возрастет настолько, чтобы компенсировать понижение энергии электронов и сделать энергетически невыгодным дальнейшее сближение ядер. Другими словами, понижение энергии электронов приводит к установлению связи между двумя атомами.

Рассматривая форму волновых функций электронов в этих молекулярных состояниях, можно связать квантовомеханическую картину связи в молекуле водорода с описанным в гл. VII представлением о ковалентной связи. Когда ядра разведены на большое расстояние друг от друга,

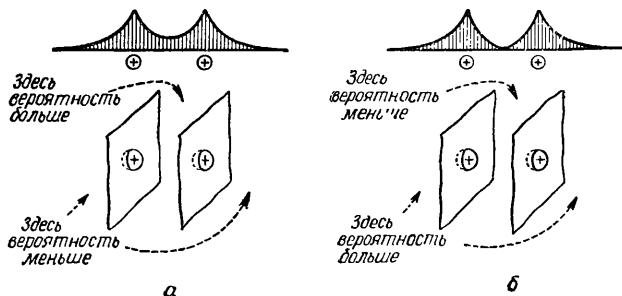


Р и с. 125. Энергии двух наинизших энергетических состояний электронов в молекуле водорода в зависимости от расстояния между ядрами атомов.



Р и с. 126. Волны для двух (1 и 2) наинизших энергетических состояний электронов в молекуле водорода.

**а** — атомы расположены далеко друг от друга; **б** — атомы сближены.



Р и с. 127. Распределение вероятности нахождения электронов в состояниях 1 и 2, показанных на рис. 126.

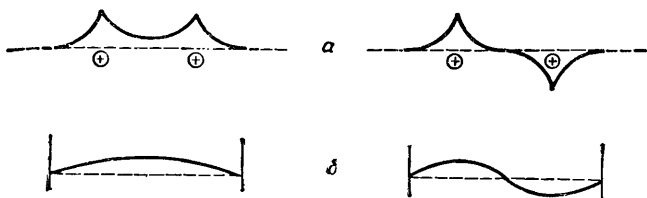


электронные волновые функции имеют вид, изображенный на рис. 126, а; когда расстояние между ядрами мало, они имеют вид, представленный на рис. 126, б. Возведя эти волновые функции в квадрат (рис. 127), мы получаем распределение вероятности для электронов. Оно показывает, что независимо от того, в каком именно состоянии находится электрон, мы можем с равной вероятностью обнаружить его в любом из атомов, образующих молекулу.

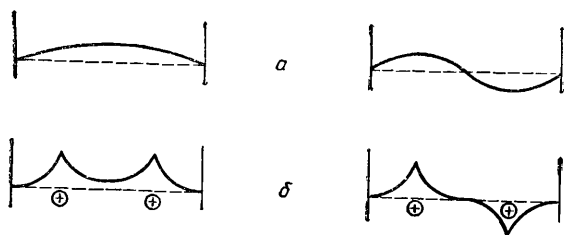
Однако вероятность найти электрон между ядрами в указанных двух состояниях различна. В состоянии с более низкой энергией электрон с большей вероятностью находится между ядрами, чем по одну сторону от них, в состоянии же с более высокой энергией дело обстоит как раз наоборот. Иначе говоря, находясь в более низком по энергии состоянии, электрон своим электростатическим полем стремится сблизить ядра, а находясь в состоянии, более высоком по энергии, — наоборот, растолкнуть их еще дальше. Занимая нижнее энергетическое состояние, оба электрона связывают два атома в молекулу.

Вернемся теперь к примеру с тонкой трубкой круглого сечения и сравним (рис. 128) два состояния с наименьшей энергией, которые электрон может занимать, находясь в этой трубке, с двумя состояниями, возможными для него в молекуле водорода. Между указанными типами волн существует довольно близкое сходство. Волновые функции, соответствующие состояниям в трубке, обращаются в нуль на ее концах, тогда как волновые функции электронных состояний в молекуле простираются безгранично, приближаясь к нулю лишь асимптотически. Кроме того, волны состояний электронов в молекуле имеют резкие пики на притягивающих ядрах.

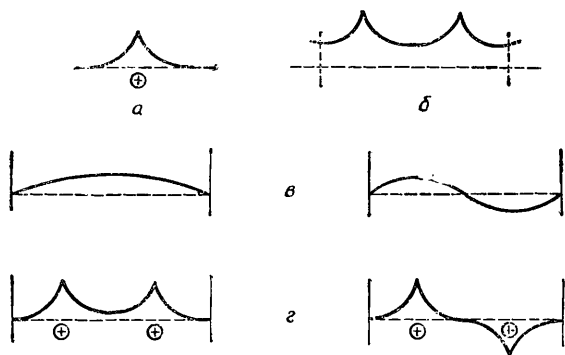
Нетрудно видеть, что произошло бы, если бы мы заключили молекулу водорода в очень маленький ящик и тем самым объединили обе изображенные ситуации. Если поместить оба притягивающих ядра так, что расстояния от каждого из них до ближайшего из концов трубки составят четверть ее длины, то состояния с наименьшей энергией изменятся: их максимумы должны находиться вблизи ядер (рис. 129). Иными словами, электрон имеет большую возможность оказаться вблизи того или иного ядра, каждое из которых его притягивает. В целом можно ска-



Р и с 128. Сравнение вероятностей нахождения электрона в молекуле водорода (а) и в «ящике» (б).



Р и с. 129. Изменение вида волны электрона в пустом «ящике» (а) и при введении в «ящик» двух ядер (б).



Р и с. 130. Построение волн для электрона в «ящике» при введении притягивающих ядер.

а — введено одно ядро; б — введены два ядра; в — первые две волны электрона в пустом ящике; г — две возможные волны электрона при наличии двух введенных ядер.

зять, что в окрестности каждого ядра состояние с наименьшей энергией будет выглядеть аналогично волне в атоме, а вдали от ядер будет напоминать волну в ящике.

### Электронные волны в кристаллах

Рассмотренные выше электронные волны для случая двух ядер являются удобной отправной точкой и для расчетов в более сложном случае, когда в «ящике» содержится много ядер. Если имеется только два ядра, то форму двух волн, изображенных на рис. 129, б, можно найти с помощью следующего построения.

Прежде всего изобразим волну, напоминающую по форме электронную волну для электрона в атоме (рис. 130, а). Затем воспроизведем такую волну для каждого из атомов и плавно соединим полученные волны (рис. 130, б). Чтобы найти результирующую форму обеих волн, умножим повторяющуюся форму «атомных» волн на каждую из волн (рис. 130, в), возможных в пустом ящике (на концах этого ящика волны должны обращаться в нуль). Другими словами, в каждой точке горизонтального отрезка прямой следует перемножить значения, соответствующие графику волны на рис. 130, б и одной из волн на рис. 130, в. Окончательные формы волны были изображены ранее на рис. 129.

Указанное перемножение дает весьма примечательный эффект. Волна с более низкой энергией в пустом ящике (рис. 130, в, слева) имеет одинаковые значения в точках нахождения обоих ядер. Вследствие этого произведение волн симметрично на обоих ядрах и имеет одинаковый вид. Волна же более высокой энергии в середине пустого ящика (рис. 130, в, справа) меняет знак. Следовательно, знак произведения различен на обоих ядрах, а посередине между ними волна обращается в нуль.

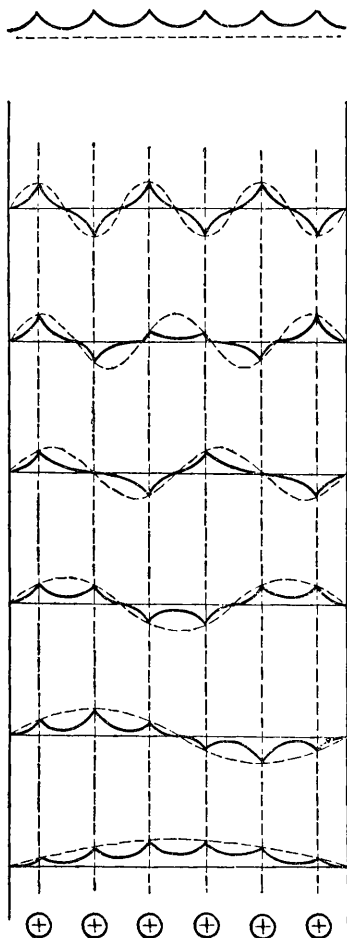
Аналогичную процедуру можно использовать для изображения волн в ящике, содержащем большее число ядер, равномерно распределенных по кристаллу. Едва только Зоммерфельд развил свою теорию электронного газа, как Феликс Блох уточнил ее в описанном выше смысле и дал тем самым более реалистическое описание состояний электронов в кристаллах.

Рис. 131 иллюстрирует применение указанной процедуры к волнам вероятности частицы, находящейся в тон-

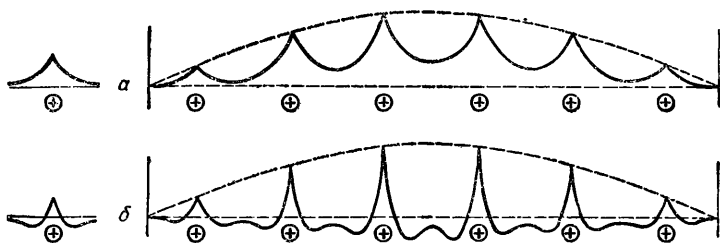
Р и с. 131. Возможные волны электрона в «ящике», содержащем шесть ядер.

кой круглой трубке, где на равном расстоянии друг от друга содержатся шесть ядер\*. Шесть волн с наименьшими энергиями волны вероятности для пустого «ящика» модифицируются за счет присутствия ядер, так что вблизи ядер волны будут иметь вид электронных волн в атоме. В то же время и вероятность того, что электрон в одном из этих состояний будет найден вблизи данного ядра, изменяется за счет одной из волн пустого «ящика».

Нет ничего удивительного в том, что по мере приближения электрона к данному иону поведение электрона все больше определяется этим ионом. Электронная волна вблизи иона может выглядеть как одна из волн, которые имеет электрон в атоме. На рис. 131 волны изображены так, как если бы электронная волна вблизи иона имела вид, изображенный на рис. 110, а. Но в этом же положении и электрон мог бы иметь и волну, изображенную на



\* Для правильных количественных расчетов с использованием найденных таким способом волн следует слегка изменить форму волн, изображенных в верхней части рис. 131, причем каждую волну пустого «ящика» следует изменить по-своему. Однако качественно картина останется прежней.



Р и с. 132. Построение волн электрона в «кристалле» из шести атомов для двух типов (*a* и *б*) волновых функций.

рис. 110, б; о том, что произошло бы в этом случае, рассказывает рис. 132. Волна с наименьшей энергией (см. рис. 131), изображенная еще раз на рис. 132, *a*, изменится и будет выглядеть подобно волне на рис. 129, б. Две различные электроны волны в атоме (рис. 110 и рис. 132, слева) после процедуры, изображенной на рис. 130, приводят к двум различным типам волн в кристалле (рис. 132, справа). Аналогично изменятся и все волны, изображенные на рис. 131.

Электроны, у которых волны вероятности изменились по второму способу, будут почти наверняка обладать более высокими энергиями, чем электроны, волны вероятности которых имеют вид, представленный на рис. 131. Произойдет это по двум причинам. Прежде всего форма волны, изображенной на рис. 131 и 132, *a*, соответствует наименьшему разрешенному значению энергии электрона в атоме; в то же время волна, приведенная на рис. 132, б, соответствует более высокому разрешенному значению энергии электрона в атоме. Очевидно, в кристалле сохранится та же самая связь между формой волны и энергией электрона, так что вблизи каждого атома электрон обладает более высокой энергией. Поскольку интересующие нас здесь состояния — это стационарные состояния электрона в атоме, в которых энергия электрона остается постоянной, ясно, что повышение энергии электрона вблизи атома должно отражаться и в более высоком значении энергии стационарного состояния в целом.

Кроме того, у волны, изображенной на рис. 132, больше «подъемов» и «спусков», чем у волны на рис. 131. Длина волны де Бройля тем короче, чем большее число

раз волна осциллирует на протяжении одного и того же отрезка. Ранее мы убедились в том, что чем короче длина волны для частицы, тем выше скорость (а следовательно, и кинетическая энергия) этой частицы. Таким образом, и вторая причина способствует тому, что стационарные состояния, которые описывают шесть волн второй группы, соответствуют более высоким значениям энергии, чем состояния первой группы.

Заметим, что каждая из этих групп насчитывает по шесть разрешенных состояний. Это обстоятельство не случайно: шесть ионов предоставляют электронам ровно шесть состояний вместо одного, которое любой электрон мог бы занимать в одном из изолированных атомов. Когда шесть ионов сильно удалены друг от друга, они предоставляют электронам группы по шесть состояний. Одно из состояний в каждой группе — это состояние электрона в изолированном атоме. Пока атомы (или ионы) находятся на большом расстоянии друг от друга, шесть состояний в любой из групп отвечают одной и той же энергии. Однако эти шесть состояний все же отличаются друг от друга — ведь они принадлежат различным атомам!

Когда атомы сближаются, так что электроны могут переходить с одного атома на другой, энергии каждого из шести состояний начинают отличаться друг от друга. Существует интересная аналогия между поведением системы электронов и системы связанных осцилляторов (гл. III). Шесть состояний аналогичны шести осцилляторам на рис. 132, и энергии электронов аналогичны энергиям колебаний этих осцилляторов. Если осцилляторы не связаны друг с другом, все они колеблются с одинаковой частотой — в полной аналогии с одинаковыми энергиями электронов, занимающих состояния на изолированных атомах. Если шесть осцилляторов связаны друг с другом, они могут совершать коллективные колебания с шестью различными частотами; точно так же и шесть атомов, находясь близко один от другого, совместно предоставляют электронам шесть состояний, энергии которых различны.

### **Полосы (зоны) разрешенных энергий**

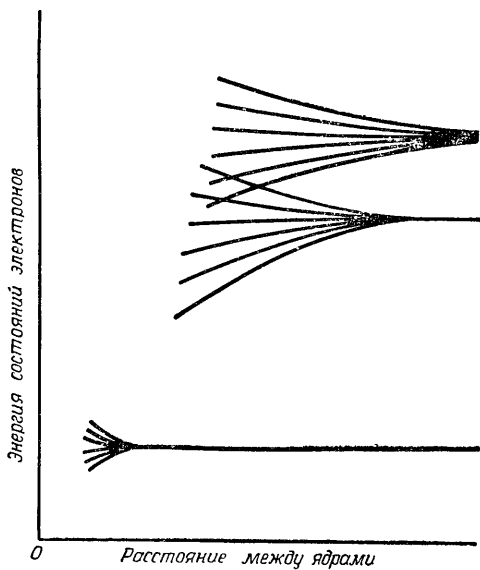
Эти состояния, однако, очень сильно напоминают состояния электронов в молекуле водорода. Графическое изображение разрешенных энергий электрона в кристалле

(рис. 133) аналогично соответствующему изображению для случая молекулы водорода (рис. 125). На рис. 133 учтено, что в «кристалле» имеется шесть атомов (а не два, как в молекуле водорода) и что даже в изолированном атоме электрону доступны не одно, а несколько состояний. На рис. 125 учитывалось лишь одно из возможных состояний электрона в атоме водорода — состояние с наименьшей энергией.

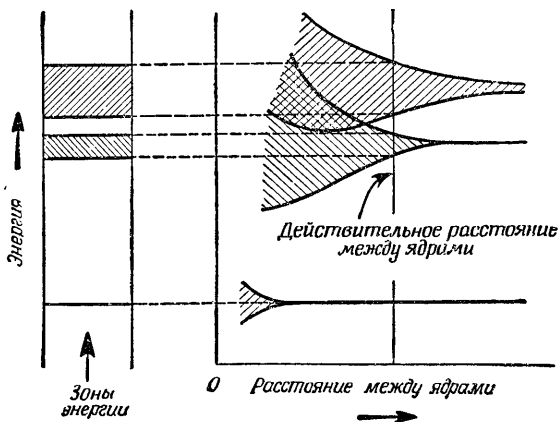
Аналогия с молекулой водорода позволяет с достаточным основанием построить схему разрешенных энергий, подобную изображенной на рис. 134; предполагается, что огромное число атомов соединены вместе в правильном упорядоченном расположении, причем расстояние между ними известно. Каждый из уровней энергии, разрешенных электрону в изолированном атоме, расщепляется в группу разрешенных энергий, характерных для электрона, находящегося в «коллективе» из атомов. Каждая такая группа называется *полосой* (или *зоной*) разрешенных энергий.

Каждая из этих энергетических зон точно соответствует одной из разрешенных энергий электрона в изолированном «родительском» атоме. Если в кристалле имеется  $N$  атомов, в каждой зоне будет ровно  $N$  уровней энергии. Однако верхняя и нижняя границы каждой зоны зависят только от химической индивидуальности элементов, из которых состоит кристалл, и от расположения атомов в нем; они вовсе не зависят от размеров кристалла.

Тот факт, что границы зоны не зависят от размеров кристалла, во многом аналогичен полученному ранее выводу (см. рис. 123) о том, что максимальная энергия свободного электрона в металлическом кристалле не зависит от размеров кристалла. Этот вывод можно сделать, сравнив (рис. 135) волны вероятности для электронов с минимальной и максимальной энергиями с соответствующими волнами электрона в молекуле водорода, помещенной в «ящик». Например, электрон в состоянии с наименьшей энергией, обладает волной вероятности, по форме сильно напоминающей волну в молекуле, соответствующую наличию связи. Единственно важное отличие кристалла состоит в том, что в нем вероятность найти электрон распределена по многим атомам. Волна, соответствующая состоянию наивысшей энергии в кристалле, по форме сходна со второй возможной волной в молекуле.

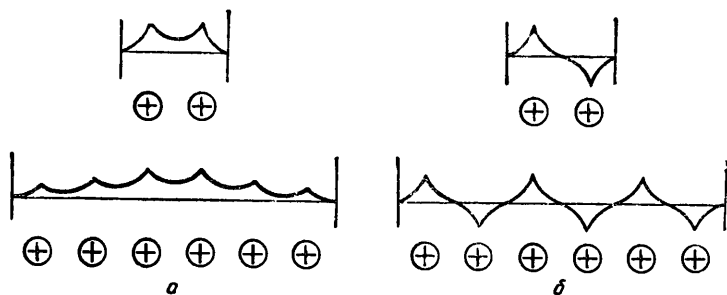


Р и с. 133. Расщепление энергетических уровней электронов в «кристалле» из шести атомов при сближении атомов между собой.



Р и с. 134. Энергетические зоны, образованные разрешенными уровнями энергии электронов в кристалле при сближении атомов. Вертикальная прямая справа соответствует фактическому межатомному расстоянию в реальном кристалле (постоянной решетке).





Р и с. 135. Два экстремальных состояния электропа в энергетической зоне.

**а** — состояние низшей энергии; **б** — состояние максимальной энергии, соответствующее краю зоны.

Рассматривая молекулу как кристалл из двух атомов, мы видим, что увеличение размеров кристалла увеличивает лишь общее число возможных состояний электронов; энергии этих состояний располагаются между граничными энергиями — верхней и нижней. Сами же граничные энергии не меняются с размерами кристалла, если только расстояние между соседними атомами остается прежним.

Рассчитать значения граничных энергий энергетических зон для данного кристалла, исходя из «первых принципов», — задача не из легких. Такой расчет был проделан приближенно лишь для немногих твердых тел; его точность часто можно повысить, если располагать результатами различных экспериментальных измерений свойств данного твердого материала.

Однако даже при отсутствии количественных результатов представление о зонах энергии можно использовать для ответа на вопрос, почему одни материалы проводят электрический ток, а другие — нет. В чем тут дело, мы увидим в следующей главе, изучив, каким образом электроны заполняют состояния, соответствующие энергетическим уровням в разрешенных зонах, а также реакцию электронов на «старания» электрических сил привести их в движение.

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

*...И когда дождь увлажнит  
запущенного Вами воздушного змея и нить,  
так что они смогут свободно проводить электричество,  
Вы заметите ,  
что, приближаясь к суставам Ваших пальцев,  
электричество начнет в изобилии стекать с конца нити.*

БЕНДЖАМЕН ФРАНКЛИН

---

Говоря в гл. VII о межатомных связях в твердых телах, мы заметили попутно, что металлы хорошо проводят электрический ток, потому что в них имеются свободные электроны; напротив, изоляторы (диэлектрики) не проводят тока, так как электроны в них не могут покинуть ионы или межсионные связи. Однако в этой картине остается много неясного. Почему в одних веществах имеются свободные электроны, тогда как в других они отсутствуют? Почему большие токи, которые могут течь по проводнику (металлу), уменьшаются с ростом температуры, тогда как очень малые токи в диэлектрике, наоборот, при повышении температуры возрастают?

Ответ на первый из этих вопросов кажется сначала довольно очевидным. Любой атом «освобождает» электрон, если к нему приложена достаточно большая электрическая сила. При сближении атомов в твердых телах или жидкостях электроны каждого атома испытывают дополнительное притяжение со стороны положительно заряженных ядер соседних атомов. Если эти силы достаточно велики, электрон покидает свой атом.

Поставить эти рассуждения на количественную основу проще всего, говоря не о силах, а об энергиях. Чтобы удалить электрон из атома, требуется сообщить ему энергию, достаточную для перехода с занимаемого им уровня

(одного из уровней, изображенных на рис. 144) на энергетический уровень, соответствующий свободному электрону.

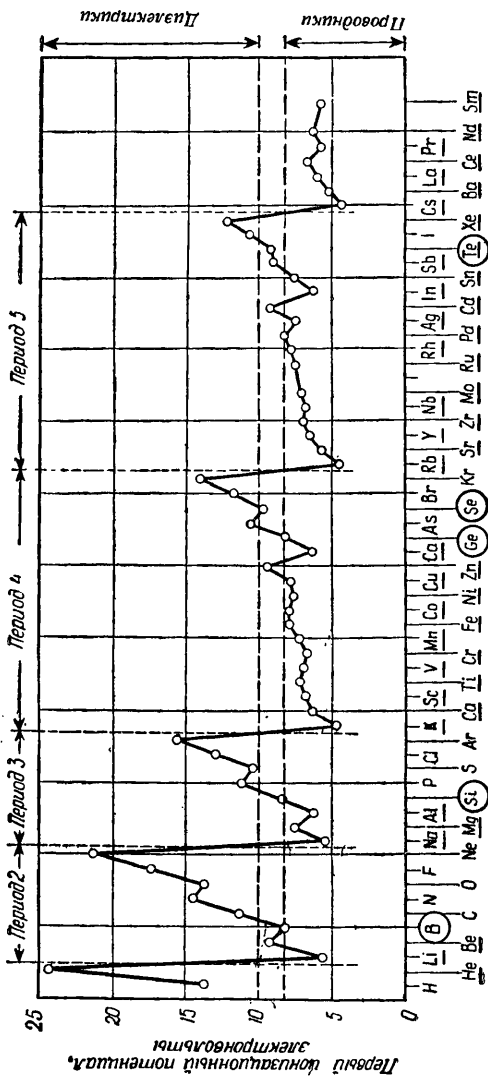
Эти энергии измерены в экспериментах на изолированных атомах, на основании чего были составлены соответствующие таблицы, На рис. 136 для атомов каждого элемента указаны наименьшие значения энергии в электронвольтах\*, требуемой для освобождения электрона с наивысшего из занятых уровней; эта энергия носит название *первого ионизационного потенциала*. Последовательно двигаясь по таблице слева направо, мы обнаружим, что почти все элементы, известные нам как металлы или изоляторы, можно достаточно четко разделить горизонтальной полосой (ширина которой не более  $2 \text{ эв}$ ), причем у металла значения первого ионизационного потенциала лежат ниже этой полосы, а у изоляторов — выше. Иначе говоря, на межатомных расстояниях, характерных для твердых тел, соседние ядра могут, по-видимому, действовать на электроны примерно с одинаковой силой, независимо от типа элемента. Если для высвобождения электронов из атома (ионизации) требуется большая сила, они не могут свободно проводить электрический ток.

Из этого рассуждения трудно сделать определенный вывод о том, будет ли поведение жидких металлов в точности совпадать с поведением твердых металлов. Ясно лишь, что все различие между ними будет определяться слегка возросшим расстоянием между атомами в жидком (расплавленном) металле. В действительности жидкие металлы — очень хорошие проводники электрического тока. Единственное, что может вызывать серьезные затруднения, — это попытка объяснить, почему после плавления электрическое сопротивление металлов возрастает почти вдвое. Казалось бы, это слишком резкое изменение, чтобы его можно было отнести за счет небольшого увеличения расстояния между атомами.

Оказывается, что на все эти вопросы можно ответить, прибегнув к волновому описанию электронов, которое мы развивали на протяжении нескольких последних глав.

---

\* Электронвольт (сокращенно *эв*) — удобная единица энергии для явлений атомных масштабов;  $1 \text{ эв}$  равен кинетической энергии электрона, прошедшего ускоряющую разность потенциалов в  $1 \text{ в}$ ;  $1 \text{ эв} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ вж}$ . — *Прим. ред.*



Р и с. 136. Значения первых ионизационных потенциалов для элементов, расположенных в порядке возрастания атомных номеров.

Однако, прежде чем обратиться за помощью к волновой, или квантовомеханической, теории, все же имеет смысл попробовать более детально описать процесс электропроводности, считая электроны маленькими частицами.

### Проводимость и сопротивление

Сила электрического поля, приложенная к заряженной «частице», приведет ее в движение; если сила будет продолжать действовать на «частицу», последняя начнет набирать скорость. Движение электрических зарядов представляет собой электрический ток; точнее, ток определяется произведением величины заряда частиц на их число и на скорость их движения. Следовательно, ток (или количество заряда, проходящее в единицу времени через данную точку металла. — *Ред.*), связанный с движением заряженных частиц, по мере их ускорения будет возрастать до тех пор, пока частицы, наконец, не «врежутся» во что-нибудь и ток внезапно не прекратится.

Если заряженная частица — это свободный электрон в металле, то, прежде чем сила электрического поля успеет его как следует разогнать, он «врежется» в какой-нибудь атом. При этом электрон сообщит атому легкий толчок, а сам отскочит от него и снова начнет набирать скорость. Всякий раз, когда электрон под действием электрического поля начинает приобретать ускорение, заранее ясно, что это ускорение не может продолжаться неопределенно долгое время и должно закончиться столкновением с атомом. Созданный за это время электронами ток определяется средней скоростью, которую удастся приобрести всем электронам.

Средняя скорость растет при увеличении напряженности приложенного электрического поля; во многих металлах средняя скорость электронов прямо пропорциональна приложенной силе. Отсюда немедленно следует пропорциональность тока, текущего через металлический образец, приложенному к этому образцу напряжению. Эта связь может быть записана математически в очень простой форме:  $I = GV$ , где  $I$  — ток,  $V$  — напряжение, развиваемое источником тока,  $G$  — коэффициент пропорциональности.

Постоянная величина  $G$ , называемая *проводимостью*, зависит от размеров и формы образца, а также от рода ме-

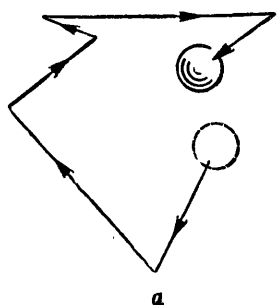
талла. Зависимость от формы проявляется весьма просто: величина  $G$  прямо пропорциональна площади, на которую действует электрическое поле, и обратно пропорциональна длине участка, к которому приложено напряжение.

Для большинства людей более привычной величиной является *сопротивление* металлического образца, а не его проводимость; можно слегка переделать его, разделив обе части приведенного выше простого равенства на  $G$ , и ввести величину сопротивления, а именно  $V = I/G$ , а поскольку сопротивление  $R$  равно  $1/G$ , связь между напряжением и током может быть записана в виде  $V = RI$ . Это соотношение часто называют законом Ома; он утверждает, что чем больше сопротивление, тем более высокое напряжение требуется приложить, чтобы получить заданный электрический ток. Закон Ома — один из наиболее простых и полезных законов электротехники.

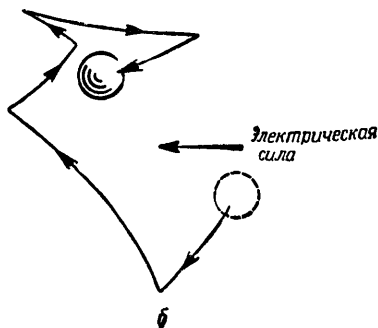
Атомам металла вовсе не безразличны те небольшие толчки, которые они получают со стороны электронов. В результате соударений увеличивается амплитуда колебаний атомов; температура всего металлического образца повышается по мере того, как в процессе этих соударений энергия электронов переходит к атомам. Скорость передачи энергии растет с увеличением скоростей электронов в момент соударения, а также с ростом действующей на электроны силы. Поэтому металл нагревается тем быстрее, чем больше приложенное напряжение  $V$  и идущий по металлу ток  $I$ .

### Зависимость сопротивления от температуры

Теперь рассмотрим поведение свободных электронов в металле более пристально. Если они действительно образуют газ, то должны быстро перемещаться в различных направлениях подобно атомам в более знакомых газах. Многие из электронов должны иметь предельно высокие скорости. В гл. XII мы видели, что многие электроны находятся в состояниях с очень большими энергиями (см. рис. 122), причем эти энергии в основном кинетические, поскольку длина волны этих электронов очень мала (см. рис. 121). Поведение этих электронов должно напоминать картину, изображенную на рис. 137. Электроны быстро и беспорядочно снуют между атомами независимо от того, прило-



а



б

Р и с. 137. Траектории движения свободного электрона в металле.

а — в отсутствие внешнего электрического поля; б — при включении поля (в этом случае появляется дрейф в направлении действия силы со стороны поля).

жена к ним электрическая сила или нет; они «стучаются» об атомы и отскакивают от них, теряя или приобретая энергию во время этих соударений. В среднем, однако, энергия электронов остается неизменной, поскольку электронный газ и атомная кристаллическая решетка находятся в тепловом равновесии.

Приложенная электрическая сила добавляет к беспорядочному тепловому блужданию электронов небольшой упорядоченный дрейф; скорость этого упорядоченного движения (дрейфа) по сравнению со скоростями теплового движения очень мала, так что она не может заметно увеличить частоту соударений электронов с атомами. Дрейф приведет лишь к передаче еще некоторого количества энергии атомам, поскольку он представляет собой отклонение от состояния теплового равновесия.

Попробуем теперь втиснуть в эту картину явления электропроводности известный экспериментальный факт: сопротивление почти всех металлов в очень широком интервале температур возрастает прямо пропорционально абсолютной температуре. Для этого рассмотрим сначала, как с повышением температуры изменяется поведение атомной решетки. Возбуждение атомов металла при повышении температуры возрастет (это следует из рассуждений в гл. II и III). Но более высокие скорости атомов

не могут сильно влиять на число столкновений с электронами: они по-прежнему остаются намного меньше скоростей электронов.

Обратимся теперь к газу свободных электронов. Если бы он был во всем подобен газу атомов, повышение его температуры также привело бы к увеличению скоростей электронов. Электроны сталкивались бы чаще, чем атомы, и имели бы меньше времени для разгона под действием электрической силы в промежутках между соударениями. Следовательно, понизится и средняя скорость дрейфа электронов, от которой зависит ток. Иначе говоря, при одном и том же напряжении и электрическом поле ток станет меньше: это означает, что возрастет сопротивление.

Но два факта делают это рассуждение неприемлемым. Прежде всего, обсуждая теплоемкость газа атомов в гл. II, мы отметили, что средняя кинетическая энергия его атомов растет прямо пропорционально температуре. Но чтобы использовать наше теперешнее рассуждение для объяснения температурного поведения сопротивления, следовало бы предположить, что прямо пропорционально температуре растет средняя скорость хаотического движения электронов, а не их средняя энергия. Поскольку кинетическая энергия пропорциональна квадрату скорости, то отсюда вытекало бы, что сопротивление пропорционально квадратному корню из температуры, однако такой вывод экспериментально не подтверждается.

Во-вторых, в гл. XII мы узнали, что электронный газ в металле вообще не похож на обычный газ атомов — его теплоемкость пренебрежимо мала. При повышении температуры электронный газ не может воспринять большое количество добавочной кинетической энергии, ибо, как показано на рис. 122, большинство электронов просто не способно «усвоить» какую бы то ни было энергию. Но если повышение температуры не может сколько-нибудь заметно изменить скорости электронов, то становится трудно понять, каким образом вообще изменение температуры способно резко изменить частоту столкновений электронов с атомами. Согласно второму рассуждению, сопротивление вовсе не должно изменяться с изменением температуры.



## Рассеяние электронных волн

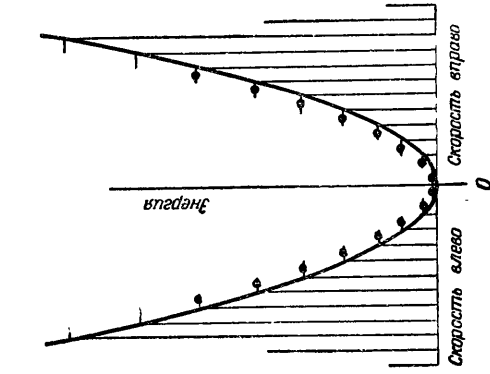
Эти трудности можно преодолеть, если более полно принять во внимание волновую природу электрона. При этом мы сможем правильно описать не только температурную зависимость сопротивления металлов, но также и различие между металлами и изоляторами.

Здесь вновь, как и в предыдущей главе, проще всего исходить из описания поведения электронных волн в узкой трубке, закрытой с обеих сторон и содержащей ряд положительно заряженных ядер, которые расположены на равном расстоянии друг от друга, и соответствующее число электронов. Без сомнения, электроны в этой трубке обязаны двигаться: их волны должны иметь конечную длину, а следовательно, в соответствии с уравнением де Бройля скорости электронов должны отличаться от нуля. Каждый электрон может двигаться в одном из двух направлений: влево и вправо.

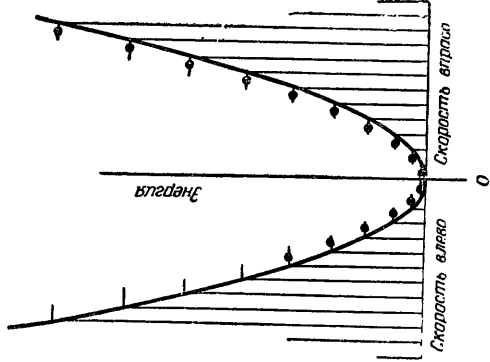
Скорости и разрешенные энергии электронов в трубке можно изобразить одновременно на одном рисунке (рис. 138). Пусть для начала трубка пуста и не содержит ни одного ядра — электроны действительно свободны. Тогда длины разрешенных простых волн, изображенных на рис. 121, определяют разрешенные значения скорости — последние расположены на равном расстоянии друг от друга (на рис. 138 они отложены по горизонтальной оси). Каждому разрешенному значению скорости соответствует разрешенное значение энергии — на рис. 138 оно отложено по вертикальной оси. Поскольку в трубке нет ядер, энергия электронов является целиком кинетической и, следовательно, она пропорциональна квадрату скорости. В каждом направлении движется одинаковое число электронов, так что результирующий ток отсутствует.

Предположим теперь, что на электроны подействовала сила внешнего электрического поля, вынуждающая их двигаться вправо. Добавочная скорость будет складываться со скоростями электронов, движущихся вправо, и вычитаться из скоростей электронов, движущихся влево: этот эффект будет нарастать во времени (рис. 139).

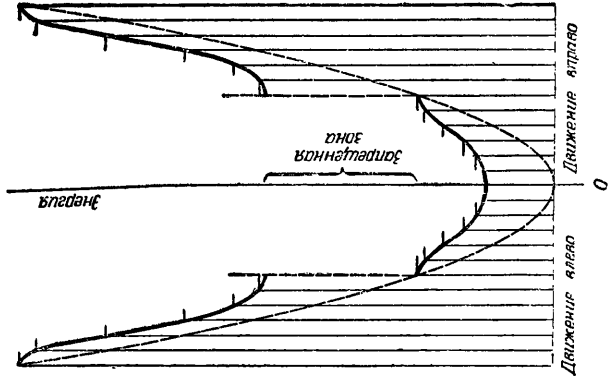
Предположим, наконец, что вдоль трубки на равных расстояниях друг от друга размещены ядра. Перемещаясь под действием поля вправо (рис. 139), электроны последо-



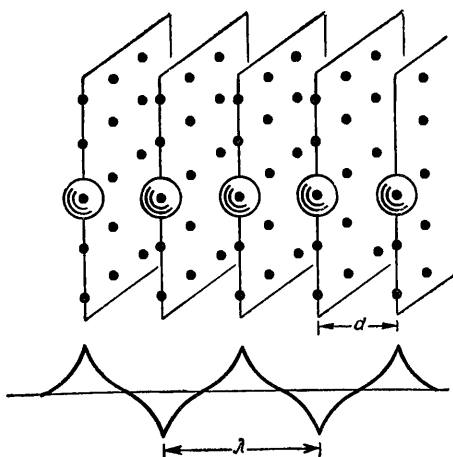
Р и с. 138. Разрешенные скорости и энергии свободного электрона при одностороннем движении (в закрытой с обоих концов трубки).



Р и с. 139. Приложенное электрическое поле увеличивает скорость электронов, двигавшихся направо, и переводит их в состояние с большей энергией (когда действие сил поля совпадает с направлением скорости — движение направо; энергия электронов, двигавшихся налево, естественно, уменьшается).



Р и с. 140. Первые две разрешенные зоны энергий (и скоростей) для одностороннего движения электрона (движение в узкой трубке, содержащей ядра).

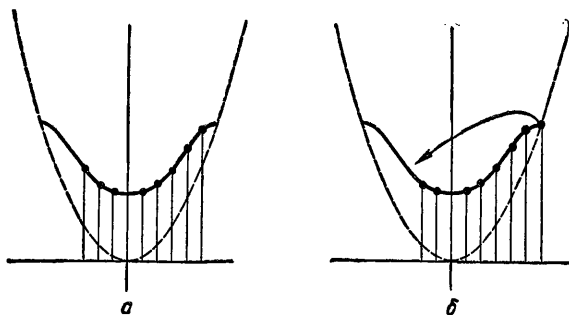


Р и с. 141. Брэгговское отражение электронов при длине волны электрона, вдвое превышающей расстояние между ядрами.

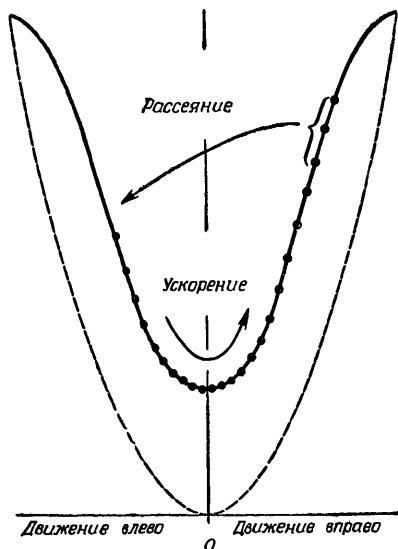
вательно занимают состояния со все более высокой энергией, пока они не дойдут в конце концов до верхней границы зоны разрешенных энергий. Чтобы отобразить этот факт, рис. 138 следует видоизменить так, как показано на рис. 140.

Что произойдет, когда электрон достигнет скорости, соответствующей границе зоны? На этот вопрос можно ответить по-разному, но результат во всех случаях будет одинаковым. С одной стороны, как уже отмечалось в гл. X, электроны могут дифрагировать на кристаллах. Условия их дифракции те же, что и для дифракции рентгеновских лучей на кристаллах (см. гл. IV). В частности, электронная волна сильно отражается, когда длина и угол ее падения на атомные плоскости кристалла находятся в подходящем соотношении с расстоянием между плоскостями.

Это соотношение в точности выполняется для электронных волн, когда длина волны отвечает состоянию с энергией, близкой к верхней границе разрешенной зоны (рис. 141). Чтобы проверить в этом случае выполнение закона Вульфа — Брэгга (гл. IV), вспомним, что длина волны  $\lambda$  электрона вдвое больше межатомного расстояния  $d$ , а угол равен  $90^\circ$ . Следовательно, электрон, достигая состояния, соответствующего краю зоны (правая



Р и с. 142. Ускоренное движение электрона слева направо.  
*а* — энергия электрона возрастает, и он оказывается на все более высоких энергетических уровнях; *б* — достигнув края воны, электрон отражается и затем движется справа налево.



Р и с. 143. Рассеяние электронных волн областями мгновенного атомного беспорядка, возникающими за счет теплового возбуждения. Стрелка слева направо указывает движение электрона, ускоряемого электрическим полем, стрелка справа налево — акт рассеяния атомом кристалла.

часть рис. 141), отразится и уйдет влево — в область меньших энергий (рис. 142).

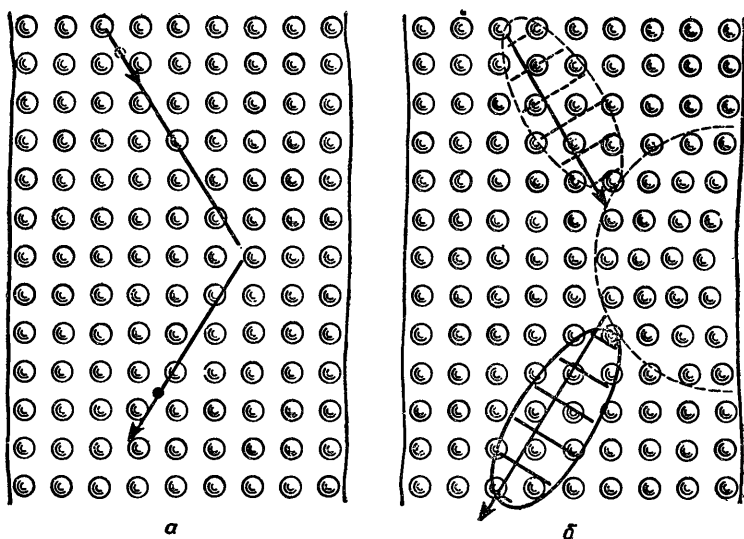
Рассмотрим теперь влияние температуры на такие процессы. Поскольку тепловое возбуждение атомов в твердом теле — движение хаотическое, то для электронов в любой момент времени твердое тело представляет собой слегка разупорядоченное расположение атомов. Даже несмотря на то, что это расположение упорядочено в среднем, все атомы в данный момент не находятся на строго одинаковых расстояниях друг от друга. Электроны, имеющие длины волн, отличные от граничной, также могут отражаться, поскольку они дифрагируют на атомных плоскостях, расстояние между которыми отличается от среднего. Таким образом, электроны рассеиваются и отражаются в противоположную сторону задолго до того, как их энергия достигнет значений, соответствующих краю зоны.

Описанный нами выше процесс переноса электрического заряда схематически изображен на рис. 143. Электроны получают ускорение слева направо и вновь отражаются влево; в левой половине рис. 143 они находят состояния, энергии которых лежат ниже, чем энергии состояний, которые они стремились занять в правой половине рис. 143. Энергия, отдаваемая этими электронами при переходе справа налево, воспринимается атомами (играющими роль отражателей) в виде тепла.

Совершенно ясно теперь, что сопротивление будет действительно расти с температурой. Мгновенное разупорядочение атомов при высоких температурах увеличивается, и такие области беспорядка могут эффективнее рассеивать электронные волны с более широким набором длин волн. Но не так легко установить, что сопротивление будет расти строго пропорционально температуре: та часть волновой механики, в которой эта зависимость получает надежное обоснование, слишком сложна для нашей книги.

### Рассеяние волн и соударения

Только описание электронов в виде волн, рассеяние которых увеличивается с ростом атомного беспорядка, объясняет, почему электрическое сопротивление жидких металлов столь значительно превосходит сопротивление



Р и с. 144. Столкновение электрона с атомами кристалла.  
 а — электрон, рассматриваемый как частица; б — электрон, рассматриваемый как волновой пакет.

твердых металлов. Только такое описание способно объяснить также и следующий интересный факт: сплав двух металлов почти всегда обладает более высоким сопротивлением, чем каждый из металлов в отдельности. Различие в размерах атомов металлов, образующих сплав, нарушает строгую правильность расположения, так что рассеивающая способность сплава сильно возрастает.

Переноса идеи о рассеянии электронных волн с узкой трубки на трехмерный кристалл, мы можем сразу связать их с прежними представлениями о столкновениях частиц. Каждый электрон представляет собой группу волн, имеющих протяженность во много межатомных расстояний и распространяющихся в некотором направлении. Распространение группы волн происходит до тех пор, пока на ее пути не встретится часть кристалла, способная в данный момент отразить волну под тем или иным углом (вовсе не обязательно в обратном направлении). В этом случае группа волн отклоняется от своего первоначального направления распространения. Таким образом уда-

лось описать столкновения на языке волновой механики (рис. 144).

Между двумя способами описания столкновений имеется три основных различия. Во-первых, «столкновение» (точнее, рассеяние) волн не может быть локализовано в пределах одного атома, оно происходит в области, содержащей набор атомов. Во-вторых, рассеяние волн описывается законами дифракции, а не законами столкновений бильярдных шаров. И наконец, в-третьих, электронные волны, длины которых играют особенно важную роль в новой картине столкновений, подчиняются принципу Паули.

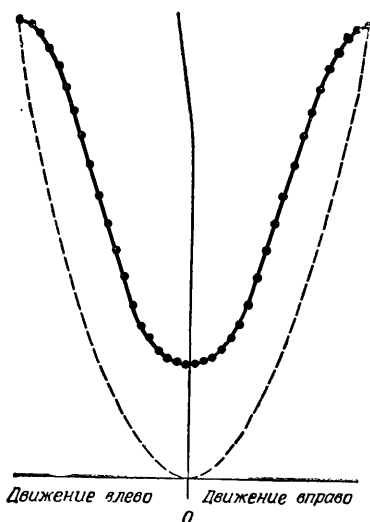
### Проводники и изоляторы (диэлектрики)

Вдумываясь в ограничение, налагаемое принципом Паули, мы начинаем вскоре понимать существенное различие между электрическими проводниками и изоляторами (диэлектриками). Говоря об отражении электронных волн в узкой трубке, мы считали, что под действием электрического поля электроны всегда могут приобрести ускорение. Иными словами, электроны всегда смогут подыскать себе незанятые состояния, которым графически соответствуют точки на кривой, изображенной на рис. 142, и будут переходить в них до тех пор, пока не достигнут края зоны. А что произойдет, если электроны не найдут таких вакантных состояний?

Тогда данное вещество будет электрическим изолятором. Если все состояния в одной из зон (из числа изображенных на рис. 140) уже заняты электронами, то любой электрон не может переместиться дальше направо в одно из этих состояний. Электрону остается лишь одна возможность движения направо: отразиться от правого края зоны и вернуться к ее левому краю. Но такое движение не вызвало бы никакого электрического тока, поскольку результирующая скорость всего коллектива электронов оставалась бы равной нулю (рис. 145). Более того, электрон не мог бы отразиться от края зоны, поскольку одновременно с этим должна была бы распространяться связанная с электроном волна той же длины, отраженная от противоположного края зоны.

Это означает, что сила электрического поля до тех пор не сможет сообщить ускорение электрону, занимающему

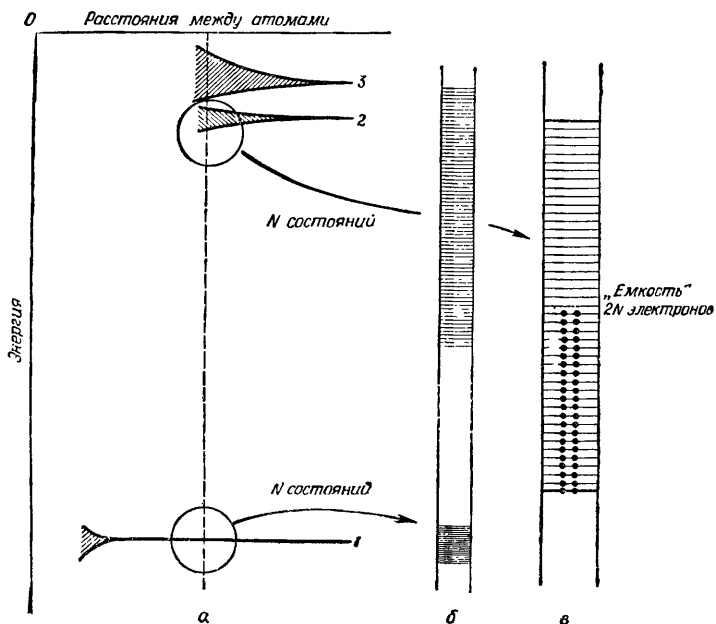
Р и с. 145. Распределение электронов по уровням в нижней, целиком заполненной зоне (одномерный случай).



одно из состояний в целиком заполненной зоне, пока величина силы не превзойдет значения, достаточного для переброски электрона в одно из незанятых состояний следующей зоны с более высокой энергией. Но электрические поля, которыми мы располагаем, как правило, далеко не достаточны для этого. Таким способом волновая механика объясняет различие между проводниками электричества и изоляторами (диэлектриками). У проводников в самой верхней разрешенной энергетической зоне всегда имеется некоторое количество уровней, не занятых электронами; в изоляторах (диэлектриках) каждая зона либо целиком заполнена электронами, либо пуста.

Прежде чем применять эти понятия к реальным твердым телам, полезно подвести некоторые итоги, схематически поясняющие рис. 146. Разрешенные состояния электронов в изолированных атомах при сближении атомов расщепляются на зоны разрешенных энергий (рис. 146, а). Число уровней в каждой зоне (рис. 146, б) равно числу атомов, образующих твердое тело. Электроны стремятся занять состояние с наименьшей разрешенной энергией, но принцип Паули, отражающий физические свойства электронов, мешает им сделать это. Поэтому электронам не остается ничего другого, как сделать





Р и с. 146. Зоны, образовавшиеся из первых трех атомных уровней кристалла из  $N$  атомов.

*а* — образование зон из атомных уровней при сближении атомов. Вертикальная пунктирная прямая соответствует фактическому расстоянию между атомами в кристалле; *б* — первая и вторая зоны в увеличенном масштабе. В каждой зоне имеется  $N$  уровней; *в* — вторая зона в еще большем масштабе. Показано, что часть уровней заполнена электронами. Всего в каждой зоне имеется  $2N$  мест для электронов.

«наиболее разумный» в этих условиях шаг: занимать состояния парама, начиная с состояния наиминишей энергии, и последовательно заполнять ближайшие все более высокие энергетические состояния, пока все электроны не «пристроятся» таким образом.

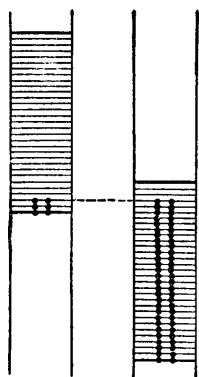
Простой пример такого рода дает нам кристалл лития. Представьте себе «голые» ядра лития, расположенные в том же порядке, что и атомы в кристаллической решетке этого металла, и «насыпьте» в эту решетку электроны. Если количество «насыпанных» электронов вдвое превышает число ядер лития, то электроны займут все состояния в низшей энергетической зоне. Эти состояния возникли из состояний самой внутренней электронной оболочки

изолированного атома лития. Низшая энергетическая зона очень узка, и следующая зона по шкале энергии находится много выше; зоны разделены широкой энергетической щелью. Состояния второй, более высокой зоны возникли из состояний второй оболочки изолированного атома лития (это состояние занимает третий электрон атома лития).

Если теперь у нас еще осталось столько же электронов, сколько и ядер, то, когда мы «досыпем» эти электроны в кристалл, они вынуждены будут занять состояния во второй энергетической зоне. Поскольку в этой зоне, как и в первой, число состояний равно числу ядер, то все они могли быть заполнены лишь вдвое большим числом электронов. Но поскольку мы располагаем лишь половиной этого количества, половина состояний останется свободной, зато в каждом из занятых состояний будет находиться по два электрона. Занятые состояния будут соответствовать низшим энергетическим уровням зоны, и мы получим таким образом *наполовину заполненную зону* (рис. 146, в).

Мы уже выяснили ранее, что электроны, до отказа заполняющие первую (низшую) зону, не могут участвовать в процессе электропроводности. Но зато в нем могут принимать участие все электроны, находящиеся в более высокой наполовину заполненной зоне. И действительно, кристалл лития — это хороший электронный проводник (см. ниже), и его поведение такое же, как если бы в нем имелся один свободный электрон в расчете на атом. Пары электронов, заполняющие низшую зону, составляют электронные остовы ионов лития, образующих кристалл.

Рассуждения такого рода можно использовать для преодоления второго противоречия, о котором упоминалось в начале гл. X. Оно состоит в том, что кристалл хлористого натрия, имеющий, по-видимому, ненасыщенную электронную связь (которая должна была бы сделать поваренную соль металлом), в действительности оказывается изолятором. В кристалле хлористого натрия количество электронов в точности равно числу состояний в тех зонах, которые вообще заполнены электронами. Наинизшая из незанятых зон отделена от наивысшей заполненной зоны энергетической щелью, достаточно широкой, чтобы воспрепятствовать направленному движению (дрей-



Р и с. 147. Перекрытие двух энергетических зон. Для наглядности зоны изображены по отдельности, но с одинаковым масштабом энергий (по вертикали). Нижняя зона почти целиком заполнена электронами; в верхней зоне заполнены лишь нижние уровни.

фу) электронов, какая бы электрическая сила обычной величины на них ни действовала.

У бериллия во второй оболочке два электрона — на один электрон больше, чем у лития. Можно было бы предположить, что вторая энергетическая зона кристалла бериллия будет заполнена целиком, так же как и первая зона, и не может дать, таким образом, вклада в электропроводность. Но на самом деле бериллий не изолятор, а металлический проводник.

Кажущееся противоречие между теорией и экспериментом устраняется без особого труда. Дело в том, что между третьей энергетической зоной бериллия и предшествующей ей второй отсутствует энергетическая щель. Более того, вторая и третья зоны перекрываются; «дно» третьей зоны имеет более низкую энергию, чем «потолок» второй зоны. Подобно второй зоне, третья зона возникает из энергетического уровня изолированного атома, соответствующего состоянию во второй оболочке электронных состояний атома бериллия. Состояния, принадлежащие одной оболочке, имеют часто энергии, более близкие друг к другу, чем состояния из разных оболочек (см. рис. 114), поэтому зоны, образованные из состояний одной оболочки, часто перекрываются.

При перекрытии двух зон электроны, которые «ищут» состояния с низкой энергией в верхней части зоны, могут найти их в нижней части более высокой следующей зоны, если эти зоны перекрываются (рис. 147). В этом случае обе зоны будут заполнены не до конца и вещество будет металлическим проводником.

Большой теоретический и практический интерес приобрели в последние годы вещества другого типа, в которых самая верхняя заполненная зона отделена от следую-

щей пустой зоны очень узкой энергетической щелью. Если ширина этой щели достаточно мала, теплового возбуждения окажется достаточно для «переброса» некоторого количества «верхних» электронов заполненной зоны в следующую пустую зону. Эти перебросенные через щель электроны попадают на нижние уровни пустой зоны. При этом «заполненная» зона перестает быть заполненной целиком, а «пустая» становится не совсем пустой; очень важно, что электроны обеих зон приобретают способность перемещаться, то есть переносить заряд (а следовательно, создавать ток). Поскольку число «освободившихся» таким путем электронов все же сравнительно мало, эти вещества проводят электрический ток хуже, чем металлы. По этой причине они получили название *полупроводников*. Следующая глава посвящена описанию некоторых теорий, предложенных для объяснения свойств и поведения этих интересных и полезных веществ.

## ПОЛУПРОВОДНИКИ

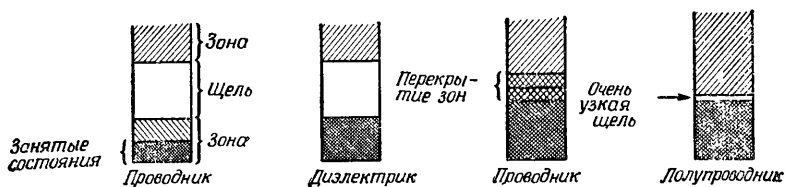
*Область техники,  
резко преобразившая нашу повседневную жизнь,  
основана на открытиях людей,  
которых часто — и без достаточного основания —  
называют «чистыми» учеными.*

СИРИЛ ХИШЕЛЬВУД

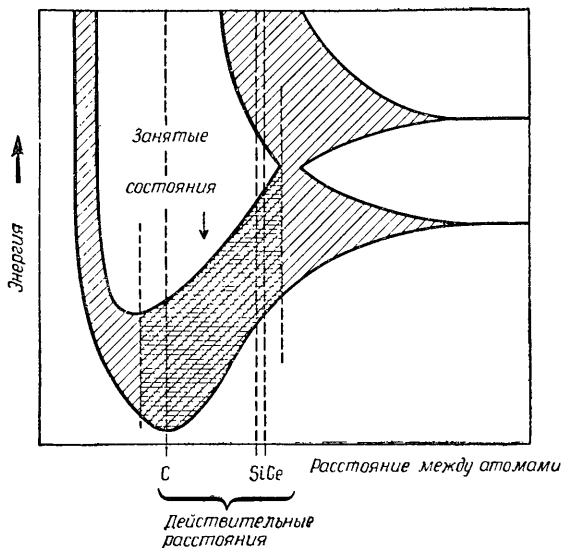
---

Одна из наиболее интенсивно изучаемых в последние годы областей физики твердого тела связана с физическими свойствами и применением полупроводников. Развитие этой области шло быстрыми темпами: на основе теоретических представлений предлагались эксперименты, которые в свою очередь подтверждали теорию. Успехи следовали один за другим, и это позволило в течение последних двух десятилетий создать новую отрасль техники. Миниатюрные транзисторы усиливают теперь электрические сигналы; они вытеснили громоздкие и энергоемкие вакуумные электронные лампы. С помощью полупроводниковых солнечных батарей удалось непосредственно преобразовать солнечную энергию в электрическую; раньше для этого требовалась длинная цепь превращений, включающая сжигание органического топлива, паровые турбины и т. п. В последних главах мы описали многое из того, что необходимо для понимания принципа действия этих устройств.

Полупроводники отличаются от металлов и диэлектриков в двух отношениях. Прежде всего само название «полупроводники» говорит о том, что проводимость этих веществ при обычных температурах занимает промежуточное место между проводимостью металлов и изоляторов (диэлектриков). Кроме того, проводимость полупровод-



Р и с. 148. Четыре типа зонной структуры.



Р и с. 149. Схема, иллюстрирующая образование энергетической щели между последней занятой и первой незанятой зонами. Видно, что в структуре алмаза (С) щель очень широкая, а у германия (Ge) и кремния (Si) ширина щели невелика.

ников с повышением температуры, так же как и у изоляторов (см. гл. IX) возрастает. Однако, как и в металлах, в полупроводниках электрический ток не сопровождается перемещением атомов, а переносится только дрейфом электронов.

Описание полупроводников лучше всего начать, снова обратившись к зонной структуре твердых тел (см. гл. XIII) Рис. 148 иллюстрирует различия между проводниками, полупроводниками и изоляторами. При обычной температуре энергии теплового движения достаточно для возбуждения небольшого числа электронов. Эти электроны «перепрыгивают» узкую энергетическую щель между заполненной и незаполненной зонами в полупроводнике и обеспечивают небольшую электронную проводимость. С повышением температуры быстро растет и число возбужденных электронов, преодолевших энергетическую щель. Увеличение числа носителей тока с лихвой перекрывает увеличение их рассеяния (см. гл. XIII), так что в целом сопротивление полупроводников с ростом температуры падает.

Возникновение узкой энергетической щели удобнее всего проследить на двух наиболее важных полупроводниковых материалах — кремнии и германии. Заметим, что в периодической системе оба элемента находятся в одной группе с углеродом; расположение атомов в кристаллах этих элементов такое же, как и атомов углерода в алмазе (см. рис. 22, а и 23). Следовательно, приведенный в гл. VII арифметический подсчет чисел заполнения электронных связей покажет, что в этих кристаллах связи являются насыщенными (см. рис. 61), а германий и кремний, подобно алмазу, должны обнаруживать диэлектрическое поведение. Однако тщательный анализ энергетических зон этих элементов показывает, что щель между заполненными и пустыми зонами намного уже, чем соответствующая энергетическая щель у алмаза, точнее, достаточно мала для того, чтобы эти вещества стали полупроводниками.

Рис. 149 поясняет, почему алмаз отличается от германия и кремния. Энергетические зоны, соответствующие кристаллической структуре алмаза, имеют сложную форму, но для многих целей их можно изобразить так, как это сделано на рис. 149. В алмазе, кремнии и германии низшая зона полностью заполнена электронами, а верх-

няя пуста. Ширина энергетической щели (запрещенной зоны) зависит от расстояния между атомами; в алмазе она велика, в германии и кремнии очень узка.

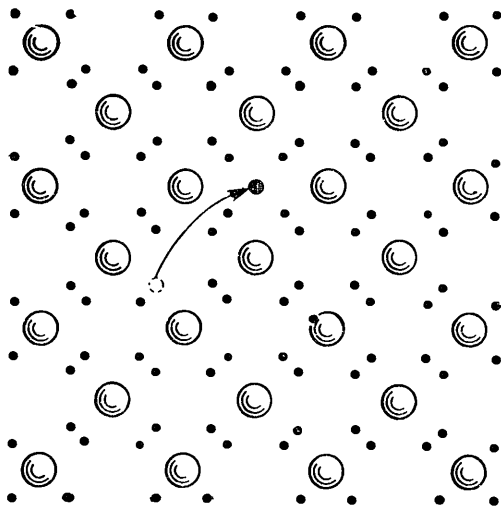
### Электроны и дырки

Можно взглянуть на полупроводники типа германия и кремния и с другой точки зрения, которая поможет прояснить связь между картиной зон энергий электронов и картиной ковалентных связей между соседними атомами. Рассматривая какую-либо ковалентную связь, почти все считают данную пару электронов постоянно осуществляющей связь между двумя атомами. Но никто не может знать, остаются ли на этой связи действительно одни и те же электроны. Какая-либо пара электронов почти все время находится на связи, но это вовсе не обязательно именно данная пара. Электроны могут меняться местами друг с другом, перескакивая с одной связи на другую. При таком обмене электроны движутся навстречу друг другу, и суммарный электрический ток равен нулю. По существу, мы вообще не можем описать этот обмен, поскольку электроны неотличимы друг от друга.

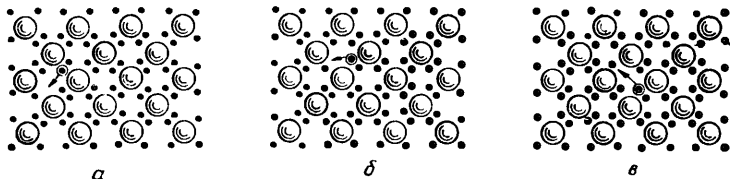
Утверждение, что нижняя зона на рис. 149 заполнена, означает, что электроны находятся на какой-либо из парных ковалентных связей. По этой причине нижняя (предшествующая пустой) энергетическая зона часто называется *валентной зоной*. Волна, соответствующая состоянию каждого отдельного электрона, распространяется по всему кристаллу, и у нас нет способа определить точное местоположение этого электрона; мы можем сказать лишь, что он находится где-то в кристалле. Возводя в квадрат волновую функцию электрона, мы получаем относительную вероятность найти этот электрон в той или иной точке.

Пусть теперь тепловая энергия кристалла достаточна, чтобы возбудить атом и выбить электрон из парной связи. Этот электрон может затем свободно двигаться по кристаллу; перемещаясь в определенном направлении под действием электрического поля, электрон попадает в конце концов на другую связь, уже потерявшую ранее один из своих электронов. Во время свободного движения электронов их состояние соответствует энергии в верхней зоне на рис. 149 (эту зону часто называют поэтому *зоной проводимости*). Ширина энергетической щели между валент-

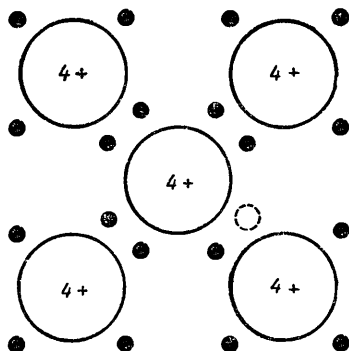




Р и с. 150. Переход электрона под действием теплового возбуждения из связанного состояния в свободное. В зонной картине это соответствует переходу из валентной зоны в зону проводимости (германий).



Р и с. 151. Проводимость, обусловленная перемещением вакантных мест в связях, что отвечает движению дырок в валентной зоне.



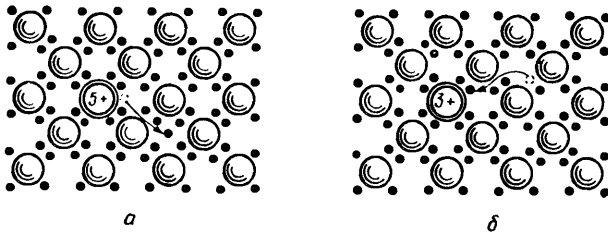
Р и с. 152. Появление эффективного положительного заряда в области связи, потерявшей один электрон (пунктирный кружок на месте электрона).

ной зоной и зоной проводимости по величине равна той энергии, которую достаточно сообщить электрону, чтобы выбить его из парной ковалентной связи. Можно сказать также, что она равна той дополнительной энергии, которая «освобождает» электрон из валентной зоны и превращает его в *электрон проводимости*.

Все эти процессы удобно описывать, пользуясь языком частиц, а не волн. На рис. 150 изображена кристаллическая структура воображаемого двумерного полупроводника; с реальными структурами кремния и германия ее роднит одна общая характерная черта: каждый атом устанавливает парные электронные связи с четырьмя другими атомами. Электрон, ранее выбитый из какой-либо связи, теперь относительно свободен и может «путешествовать» по кристаллу.

Таким образом, валентная зона потеряла один из своих электронов и стала частично незаполненной. Следовательно, электроны, оставшиеся в этой зоне, также могут проводить электрический ток. На рис. 151 показано, как этот процесс мог бы происходить в кристалле. Пусть некоторая связь оказалась лишенной одного из своих электронов (рис. 151, а); тогда электрон, принадлежащий другой связи, расположенной вблизи «покинутой», может оставить свою связь и перескочить на чужую, восстановив тем самым электронную пару в ней (рис. 151, б). Но теперь в положении «покинутой» окажется уже его собственная связь, и ее таким же способом может восстановить какой-то третий электрон (рис. 151, в). Таким образом, электропроводность осуществляется за счет движения электронов, последовательно занимающих места друг друга.

Процесс этот несколько напоминает движение протонов в кристалле дигидрофосфата аммония (см. гл. IX). Как и в том случае, проще представлять себе процесс проводимости как движение электронных «вакансий» в направлении, противоположном движению заполняющих эти вакансии электронов. Отсутствие одного электрона на связи создает вокруг нее область с избытком положительного заряда (рис. 152). Поэтому движение электронной вакансии соответствует движению положительного заряда в противоположном направлении [во многом аналогично тому, как движение протонной вакансии (см. рис. 94) описывалось с помощью движения отрицательного заряда (см. рис. 95)]



Р и с. 153. Примесный атом замещения в кристаллической решетке полупроводника.

*a* — донор (пятивалентный атом), отдающий электрон в зону проводимости; *b* — акцептор (трехвалентный атом), захватывающий электрон из валентной зоны.

Подвижная электронная вакансия указанного типа часто называется *дыркой в валентной зоне*, или просто *дыркой*. Во многих отношениях дырка подобна положительно заряженной частице, способной перемещаться под действием электрического поля. Следовательно, при переходе каждого возбужденного электрона из валентной зоны в зону проводимости образуется две частицы — носителя тока: электрон проводимости и дырка. Если к полупроводнику приложено электрическое поле, частицы этих двух типов, имея противоположные заряды, движутся в противоположных направлениях. Но именно последнее обстоятельство приводит к тому, что они создают электрические токи одного направления и величины этих токов складываются друг с другом\*

### Примесные полупроводники

До сих пор речь шла об электронах проводимости и дырках, которые высвобождались за счет тепловой энергии, то есть энергии тепловых колебаний атомов полупро-

\* Исторически сложившееся (еще до открытия электронов) представление о том, что направление электрического тока в проводниках совпадает с направлением движения положительных зарядов, сохранилось в электротехнике и в физике до сих пор. Следовательно, направление движения электронов противоположно направлению создаваемого ими тока (электроны движутся под действием поля в направлении, противоположном полю). А для положительно заряженных дырок ток, ими создаваемый, совпадает с направлением их движения, поэтому в данном поле полный ток в полупроводнике есть сумма электронного и дырочного токов. — *Прим. ред.*

водникового кристалла. Как было описано в гл. IX, в дигидрофосфате аммония подвижные протонные вакансии могли возникать также и за счет специально введенных в кристалл примесей. Совершенно аналогично германий и кремний могут выступать в качестве основной матрицы, к которой добавляются примеси, а с ними частицы — избыточные носители тока. Правильно подбирая эти примеси и в нужном количестве вводя их в «чистый» кристалл, можно добавлять к носителям тока лишние электроны проводимости или дырки.

Взглянув на периодическую систему элементов, мы сразу поймем, как следует подбирать примеси. Германий и кремний попадают в столбец, называемый четвертой группой; каждый элемент этой группы содержит четыре валентных электрона в самой внешней из занятых оболочек. Элементы третьей группы (ближайшие соседи слева) имеют только три таких электрона, и в кристалл германия или кремния можно поместить в качестве примесей замещения лишь ограниченное число атомов этих элементов.

Имея на один валентный электрон меньше, каждый атом бора или алюминия не сможет насытить некоторую электронную связь в структуре и таким образом создаст электронную вакансию — дырку в валентной зоне. Напротив, каждый атом элемента пятой группы (например, фосфора или мышьяка) «поставляет» на один электрон больше, чем может «усвоить» каждая валентная связь, — этот избыточный электрон и становится электроном проводимости. Поведение примесей двух указанных типов схематически поясняется рис. 153. Примеси, подобные мышьяку, называют *донорными*, поскольку каждый атом «жертвует» один электрон проводимости; примеси, подобные бору, называют *акцепторными*: каждый атом вносит электронную вакансию, которая «присваивает» один электрон из парной связи, создавая дырку.

Независимо от способа введения электронов проводимости и дырок — путем нагревания или добавления примеси — добавочные носители тока очень подвижны: почти так же подвижны, как свободные электроны в металле. Однако, поскольку они гораздо более малочисленны, чем электроны в металле, электропроводность полупроводника всегда гораздо меньше, чем металла. Несмотря на то что она возрастает с температурой (тогда как у металла электропроводность с температурой падает), электропро-

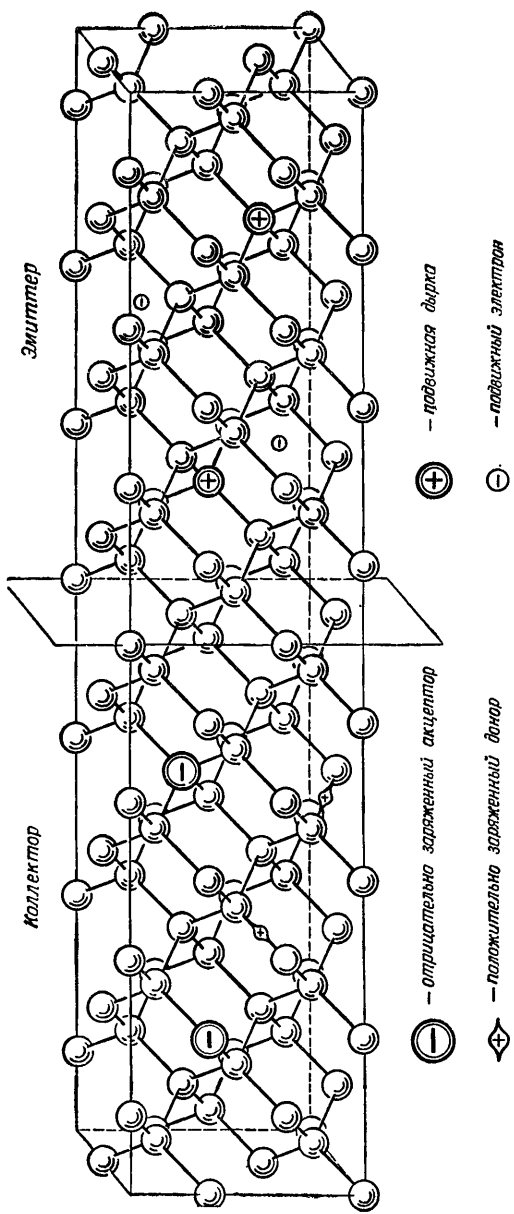
водность полупроводника никогда не превышает электропроводности металла. Можно представить себе, что подвижные электроны проводимости и дырки весьма свободно диффундируют через полупроводник — во многом аналогично диффузии молекул газов в воздухе. Когда электрон проводимости встречается дырку, он может соединиться с ней, иными словами, электрон может заполнить незаполненную парную электронную связь. Но на каждую такую, как говорят, рекомбинирующую пару носителей тока приходится одна вновь созданная за счет постоянно действующего теплового возбуждения. Таким образом, в чистом кристалле устанавливается *равновесное число* пар электронов и дырок.

Когда к кристаллу добавляется примесь, например мышьяк, прежнее соотношение между электронами проводимости и дырками нарушается, так как мышьяк вносит только добавочные электроны проводимости, а не целые пары. Повышение концентрации электронов проводимости увеличивает вероятность того, что один из них рекомбинирует с дыркой. Таким образом, каждая донорная примесь автоматически уменьшает число дырок в полупроводнике, а акцепторная — наоборот. Однако в любом случае примесь любого типа увеличит полное число носителей тока, а с ним и проводимость вещества.

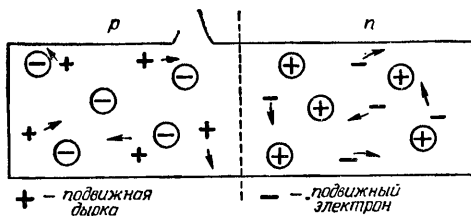
Если в кристалл вводятся примеси обоих типов, они будут стремиться ослабить действие друг друга; точная компенсация произойдет лишь в случае, если число атомов примеси каждого типа будет одинаковым. Эффекты от таких примесей вычитаются, а не складываются, так что примесный кристалл может вести себя в основном так же, как и идеальный. Примеси могут даже слегка понизить проводимость за счет увеличения рассеяния носителей тока, описанного в гл. XIII.

### Свойства $p-n$ - перехода

В технике наиболее широко применяются полупроводниковые кристаллы, у которых в смежные области введены различные типы примесей. Например, в левую часть кристалла германия (расположение атомов в нем изображено на рис. 154) добавлено небольшое количество акцепторной примеси, а в правую — донорной. Таким об-



Р и с. 154. Структура *p-n*-перехода в монокристалле кремния или германия.



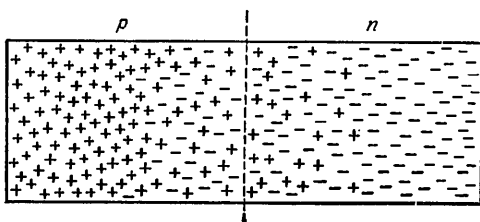
Р и с. 155. Ионизованные примеси вблизи  $p$ — $n$ -перехода.

разом, левая сторона кристалла обогащена подвижными дырками, а правая — подвижными электронами.

Полупроводник, в котором число подвижных электронов превышает число дырок, называется полупроводником  $n$ -типа, поскольку большая часть носителей тока в нем имеет отрицательный заряд (от лат. *negativus* — отрицательный. — *Ред.*). Напротив, в полупроводнике  $p$ -типа в качестве носителей тока преобладают подвижные дырки, имеющие положительный заряд (от лат. *positivus* — положительный. — *Ред.*). Если соединить полупроводники  $p$ - и  $n$ -типа так, как показано на рис. 154, то между ними возникнет область, в которой тип проводимости постепенно меняется; эта область носит название  $p$ — $n$ -перехода.

Первоначально можно ожидать, что подвижные носители находятся только вдали от  $p$ — $n$ -перехода — там же, где находятся образовавшие их ионы (рис. 155). Каждый атом-акцептор слева от перехода устанавливает в структуре дополнительные связи; для этого атом захватывает электрон, дотоле принадлежавший какой-либо соседней связи, становится при этом отрицательным ионом и управляет в «путешествие» положительную дырку. Аналогично каждый атом-донор справа от перехода становится положительным ионом, высвобождая для странствий по кристаллу свой избыточный электрон.

Но такое свободное движение носителей не может продолжаться долго. Некоторые дырки, пройдя через область  $p$ — $n$ -перехода, «забрдут» в область справа от него — там они встретят избыток электронов и сразу соединятся (рекомбинируют) с ними. Аналогично некоторые электроны, двигаясь справа налево, пересекут  $p$ — $n$ -переход и войдут в область слева от него, где вскоре будут захвачены дырками и превратятся из электронов проводи-



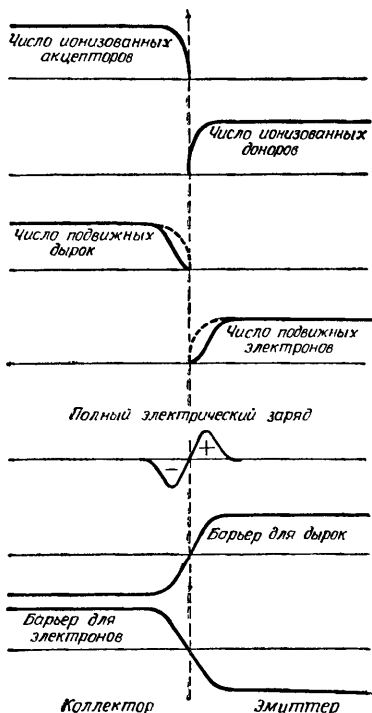
Р и с. 156. Диффузия носителей тока через  $p$ - $n$ -переход.

мости в связанные (валентные) электроны. Это движение есть не что иное, как диффузия дырок и электронов в противоположных направлениях, вполне аналогичная описанной в гл. IX диффузии атомов. Подвижные частицы стремятся диффундировать из области более высокой концентрации в области, более бедные частицами данного сорта. Соответствующая картина для случая электронов и дырок изображена на рис. 156.

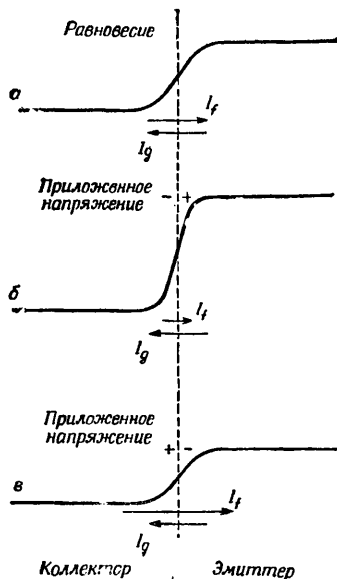
В хорошо знакомых нам случаях процесс диффузии продолжается до тех пор, пока концентрация диффундирующего вещества не выравнивается во всем доступном частицам объеме. Однако в нашем случае электроны и дырки по обе стороны  $p$ - $n$ -перехода не могут уравнивать свои концентрации таким образом по следующей специфической причине. Каждый примесный атом создал добавочные носители тока, захватив или потеряв электрон и превратившись при этом в ион соответствующего знака; существенно, что заряд иона «вморожен» в определенную область кристалла. Подвижные заряды (носители тока) уходят от «своего» иона, оставляя на месте неподвижные заряды противоположного знака. Постепенно эти неподвижные ионные заряды накапливаются и проявляют тенденцию к удержанию вблизи себя подвижных зарядов. Таким образом, вблизи  $p$ - $n$ -перехода достигается равновесная концентрация носителей тока разного знака. После того как диффузия продолжалась достаточно долго, суммарный «связанный» ионный заряд возрастает настолько, что начинает препятствовать дальнейшему процессу диффузии; кроме того, возникает даже компенсирующий ток носителей в обратном направлении.

На рис. 157 изображено состояние  $p$ - $n$ -перехода в тот момент, когда между указанными процессами установится равновесие. Вблизи перехода образуется *двойной слой*





Р и с. 157. Распределение концентрации примесей, концентрации носителей заряда, полного заряда и потенциала в области  $p-n$ -перехода



Р и с. 158. Потенциальный барьер и дырочный ток через  $p-n$ -переход.

$a$  — в состоянии равновесия;  $b$  — при приложенном извне напряжении (минус на  $p$ -область);  $в$  — при обратном напряжении (плюс на  $p$ -область)

электрического заряда, так как диффузия подвижных зарядов оставляет неподвижные ионные заряды частично uncompensated; двойной слой препятствует дальнейшей диффузии. Можно сказать, что наличие двойного слоя эквивалентно потенциальному барьеру, который диффундирующим подвижным зарядам необходимо преодолеть, причем для электронов и дырок барьер обращен ступенькой в противоположные стороны

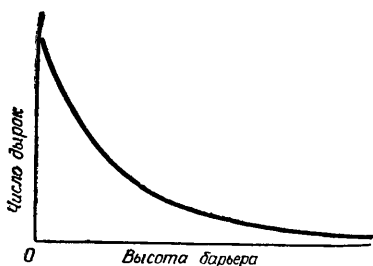
## Полупроводниковый выпрямитель

Опишем теперь, что происходит при нарушении установившегося равновесия, если это нарушение вызвано подключением кристалла с  $p$ - $n$ -переходом к полюсам электрической батареи. Под действием созданного батареей электрического поля противоположно заряженные электроны и дырки приобретут противоположно направленные дрейфовые скорости. Эти скорости сложатся со скоростями хаотического теплового движения. Но встречное движение разноименных зарядов дает электрический ток одного направления, и поэтому мы можем рассматривать лишь движение дырок, считая, что за счет движения электронов ток должен примерно удвоиться.

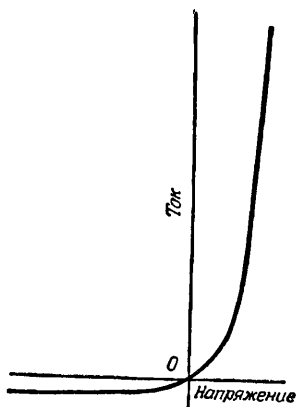
На рис. 158, *a* показано, что происходит с дырками перед тем, как произошло подключение батареи. Несмотря на отталкивание положительным ионным зарядом, дырки из  $p$ -области диффундируют через переход слева направо; с этим движением связан ток  $I_f$ . Дырки, возникающие за счет теплового возбуждения в  $n$ -области, создают встречный ток  $I_g$ , полностью компенсирующий ток  $I_f$ . Диффундирующие примесные дырки из  $p$ -области «карабкаются» на барьер; в то же время «тепловые» дырки из  $n$ -области хаотически перемещаются по этой области до тех пор, пока они случайно не подойдут к краю барьера и не «скатятся» с него.

Разумеется, чтобы преодолеть барьер и участвовать в создании тока  $I_f$ , у дырки должен быть достаточный запас энергии (во всяком случае, не меньший, чем высота барьера). Всякая дырка с меньшей энергией неминуемо «соскользнет» вниз, не преодолев барьера. Таким образом, сила тока  $I_f$  будет зависеть от высоты барьера и числа дырок, способных «взять» этот барьер. Число таких дырок можно определить с помощью методов статистической механики — того аналитического инструмента, который позволил вывести законы поведения идеальных газов (см. гл. II). В схематическом виде результат соответствующего расчета изображен на рис. 159. Доля дырок, достаточно энергичных для преодоления барьера, быстро растет по мере понижения высоты барьера.

Присоединенная к кристаллу электрическая батарея изменяет высоту барьера. Если положительный полюс батареи подключен к  $n$ -области кристалла, а отрицатель-



Р и с. 159. Увеличение числа дырок, способных преодолеть изображенный на рис. 158 потенциальный барьер при понижении высоты барьера.



Р и с. 160. Вольт-амперная характеристика (зависимость тока от приложенного напряжения)  $p-n$ -перехода.

ный — к его  $p$ -области, то батарея помогает положительным ионам  $n$ -области отталкивать приходящие дырки. Другими словами, такое подключение увеличивает высоту барьера (рис. 158, б), а переключение полюсов понижает его (рис. 158, в).

Изменение высоты барьера очень мало влияет на величину тока  $I_g$ . Этот ток зависит от скорости, с которой образуются дырки при тепловом возбуждении атомов в  $n$ -области, и от того, как долго им удастся уцелеть во «враждебном» окружении (точнее, успеют ли образовавшиеся дырки продиффундировать к краю барьера). Любой барьер независимо от высоты будет стремиться сбросить вниз подошедшие к его краю дырки. Однако изменение высоты барьера может самым существенным образом повлиять на величину тока  $I_f$ . Рис. 159 наглядно показывает, что чем ниже барьер, тем большее число дырок сможет преодолеть его.

Результирующий, или суммарный, ток через  $p-n$ -переход как функция приложенного к нему напряжения изображен на рис. 160 (такой график называется *вольт-амперной характеристикой  $p-n$ -перехода*. — *Ред.*). Видно, что при повышении напряжения ток резко возрастает,

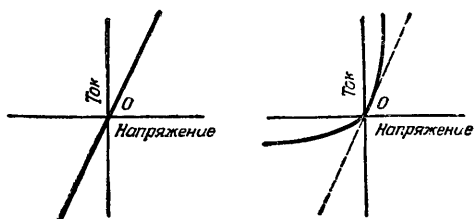
если электрическое поле «опускает» барьер; при обратном способе включения батареи ток (обратный) сначала также возрастает с ростом напряжения, однако гораздо медленнее; наконец, при достаточном поднятии барьера дальнейшее возрастание тока вовсе прекращается. Окончательное значение тока — *ток насыщения* — устанавливается в тот момент, когда практически ни одна дырка не в состоянии преодолеть энергетический барьер; ток насыщения в точности равен току  $I_g$ .

Заметим, что электрические свойства кристалла германия, содержащего  $p$ - $n$ -переход, даже приблизительно нельзя описать законом Ома, о котором шла речь в гл. XIII. Правило, гласящее, что ток прямо пропорционален приложенному напряжению, очень полезное при описании электропроводности металлов, в данном случае неприменимо. Рис. 161 поясняет, почему  $p$ - $n$ -переход называют *неомическим*.

Рассмотрим, почему  $p$ - $n$ -переход называют также *выпрямителем*, то есть устройством, превращающим переменный ток в постоянный. Если  $p$ - $n$ -переход подключен к источнику переменного напряжения, то это равносильно очень частому переключению полюсов батареи постоянного напряжения. В течение одной половины каждого периода  $p$ - $n$ -переход пропускает через себя большой ток, тогда как в течение второй половины ток очень мал (рис. 162). Результирующий ток подобен постоянному току, на который наложены периодические пульсации. В ряде случаев, например при зарядке аккумуляторов, эти пульсации роли не играют. Если же наличие пульсаций нежелательно, их можно устранить с помощью других электрических устройств.

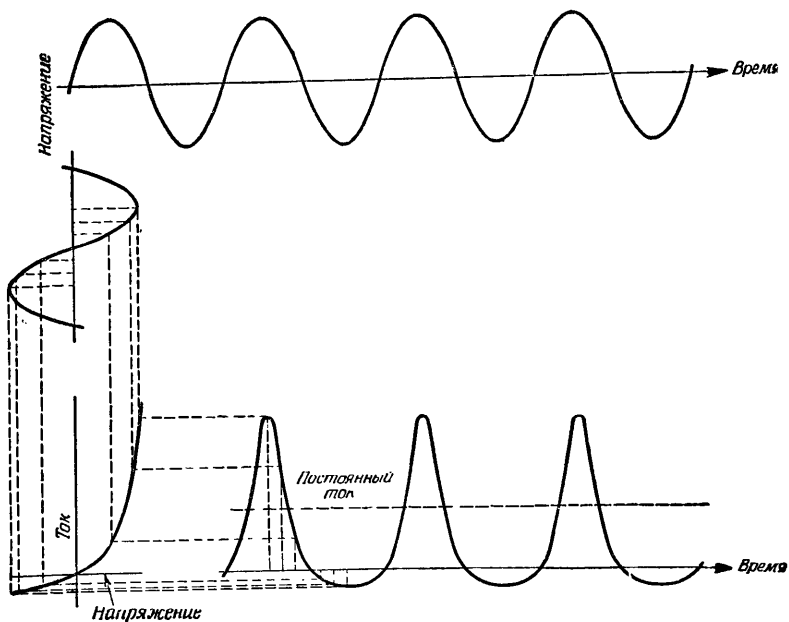
### Солнечная батарея

Когда  $p$ - $n$ -переход используется в качестве выпрямителя, равновесие между прямым и обратным токами (см. рис. 158, а) нарушается приложенным извне напряжением. Однако существуют и другие способы нарушить это равновесие, и один из наиболее полезных способов состоит в освещении одной из областей кристалла. При поглощении света в полупроводнике происходит выбивание электронов из связей; этот процесс добавляет пары



Р и с. 161. Сравнение вольтамперных характеристик металла и полупроводника с  $p-n$ -переходом.

*a* — в случае металла имеем просто закон Ома; *b* — в случае  $p-n$ -перехода вольт-амперная характеристика несимметрична (зависимость тока от напряжения разная для прямого и обратного токов).



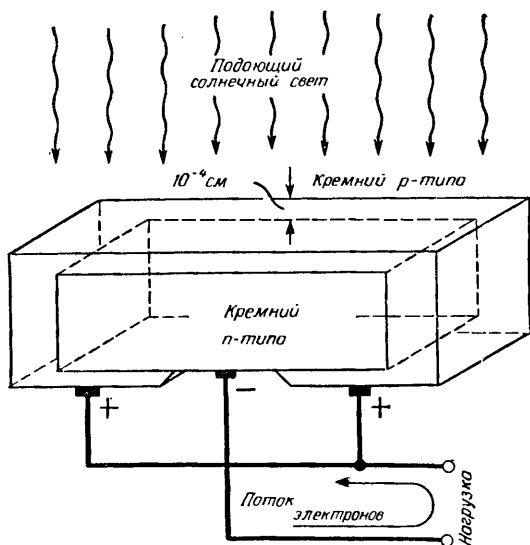
Р и с. 162. Если к  $p-n$ -переходу приложить переменное напряжение, то через него пойдет пульсирующий постоянный ток.

электронов и дырок парам, уже образованным за счет теплового возбуждения.

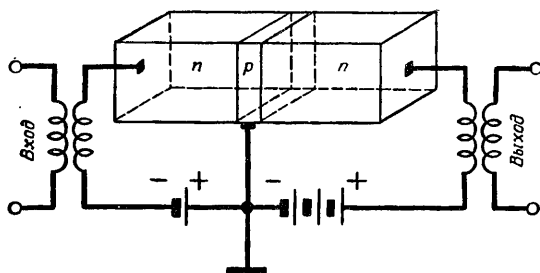
На процесс образования дополнительных электронно-дырочных пар при облучении светом можно смотреть с двух точек зрения. Рассматривая свет как электромагнитную волну, следует представить себе дело так, что быстро осциллирующее электрическое поле волны раскачивает связанные электроны, обладающие электрическим зарядом; картина несколько напоминает виденную нами ранее на рис. 87 (там было показано, как инфракрасный свет возбуждает ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в кристалле  $\text{NaCl}$ ). Здесь, однако, свет осциллирует в сотни раз чаще и настолько сильно раскачивает электроны, что заставляет их в конце концов покинуть занимаемые ими положения в связях, после чего на месте электронов остаются дырки.

С другой стороны, свет можно представлять как поток частиц — фотонов, о которых мы упоминали в гл. X; эти частицы сталкиваются с электронами и выбивают их из своих положений. Но самое лучшее — объединить обе точки зрения и изображать свет как поток волновых пакетов. Такой пакет волн — фотон — может обмениваться энергией и импульсом с электронным волновым пакетом при соответствующих длинах волн. Тогда картина взаимодействия будет напоминать соударение электрона с областью нарушения порядка в кристаллической структуре (рис. 144).

Однако независимо от конкретного способа описания при освещении в полупроводнике образуется больше электронно-дырочных пар, чем имеется обычно в состоянии теплового равновесия. Дополнительно освобожденные электроны в  $n$ -области кристалла и дырки в  $p$ -области практически ничего не меняют, так как число их составляет лишь малую долю числа уже имеющихся в этих областях основных носителей тока (электронов и дырок соответственно). Однако дополнительные дырки, возникающие в  $n$ -области, и электроны в  $p$ -области дают большой относительный прирост числа неосновных для данной области носителей тока. Диффундируя к  $p$ — $n$ -переходу и «скатываясь» с потенциального барьера вниз (как показано на рис. 157 для каждого типа носителей), добавочные электроны и дырки увеличивают ток  $I_g$  (рис. 158); при этом возникает результирующий ток через кристалл, поскольку величина тока  $I_f$  остается неизменной.



Р и с . 163. Схема работы солнечной батареи.



Р и с . 164. Полупроводниковый триод (транзистор). Это кристалл полупроводника с двумя переходами:  $n-p$  и  $p-n$ . Выводы (контакты) соединены с каждой из  $n$ -областей и с  $p$ -областью.

Таким образом, работа солнечной батареи зависит от способности  $p-n$ -перехода к захвату дополнительных освобожденных электронов, дрейфующих из  $p$ -области. Но ведь в  $p$ -области количество дырок намного превышает количество электронов, и очень велика вероятность рекомбинации диффундирующего электрона с какой-нибудь дыркой раньше, чем он сможет достигнуть  $p-n$ -перехода и пройти сквозь него. Поэтому непосредственную «пользу» приносят лишь те электроны, что освободились рядом с областью перехода и потому могут избежать рекомбинации и дать вклад в ток  $I_g$ .

Иначе говоря, активация светом солнечной батареи не дает эффекта, если свет поглощается кристаллом на расстоянии от  $p-n$ -перехода, превышающем длину диффузии электронов — среднее расстояние, которое электрон может пройти без захвата его дыркой. Поэтому солнечную батарею изготавливают так, как показано на рис. 163. Для наиболее эффективного использования  $p$ -области ее площадь делается возможно большей, что обеспечивает поглощение максимально возможного количества света, а толщина — как можно меньшей (она не превышает  $10^{-4}$  см).

### Полупроводниковый триод (транзистор)

Вы познакомились теперь со всеми основными свойствами полупроводников, позволяющими понять принцип действия *транзистора\** (так именуются различные типы полупроводниковых устройств, способных выполнять большую часть функций, ранее свойственных лишь электронным вакуумным лампам). При изготовлении простейшего транзистора (полупроводникового триода) в одном кристалле германия или кремния создается два простых  $p-n$ -перехода. При этом в кристалле можно отчетливо различить три области с различным типом проводимости

---

\* Для большинства из тех, кто далек от электроники и физики, это малогабаритный радиоприемник с автономным питанием. Иногда знают еще, что в его схеме электронные лампы заменены полупроводниковыми диодами и триодами. Из приведенного автором определения очевидно, сколь нелепо такое словоупотребление, ставшее непонятным образом столь распространенным. Возможно, именно поэтому в научной литературе термин «транзистор» начал в последние годы выходить из употребления. — *Прим. ред.*



(рис. 164); эти области соединяются с источниками постоянного напряжения, источником усиливаемых сигналов и «потребителем» усиленных сигналов так, как показано на рис. 164 (они носят название *эмиттер, база и коллектор* соответственно. — *Ред.*).

Низковольтная батарея во входной цепи присоединяется к левому  $n$ — $p$ -переходу так, что ее отрицательный полюс подключен к  $n$ -области (эмиттеру), а положительный — к  $p$ -области (базе). При таком способе включения  $n$ — $p$ -переход пропускает довольно большой прямой ток (см. правую часть рис. 160). Переменное напряжение усиливаемого сигнала накладывается на постоянное напряжение батареи и приводит к сильному изменению тока через переход. Таким образом, средняя  $p$ -область транзистора (база) получает большой приток электронов проводимости из левой  $n$ -области, причем количество притекающих электронов зависит от мгновенного значения напряжения сигнала.

Высоковольтная батарея в выходной цепи присоединена к правому  $p$ — $n$ -переходу так, что ее отрицательный полюс подключен к  $p$ -области, а положительный — к правой  $n$ -области. Поэтому в обычном состоянии этот переход пропускает лишь очень малый обратный ток (см. левую часть рис. 160). Однако, как мы помним, этот ток мал лишь потому, что мало число электронов, способных в результате диффузии подойти к «кромке» потенциального барьера. Когда же левый  $n$ — $p$ -переход обогатит  $p$ -область электронами, все они продифундируют к правому  $p$ — $n$ -переходу и скатятся вниз (точно так же, как они делают это в солнечной батарее).

Следовательно, и в транзисторе, так же как и в солнечной батарее, толщина  $p$ -слоя не должна превышать длины диффузии электронов. Если этот слой достаточно тонок и всем электронам, «впрыснутым» (или, как говорят, *инжектированным*. — *Ред.*) через левый  $n$ — $p$ -переход, удастся достичь правого  $p$ — $n$ -перехода, выходной ток будет равен входному току сигнала.

Чего же мы достигли с помощью всех ухищрений и стоит ли так стараться, чтобы получить на выходе то же, что было на входе? Ответить на этот вопрос можно, если рассмотреть не только ток, но и напряжение. Пусть произошла малая флуктуация напряжения сигнала, приложенного к левому  $n$ — $p$ -переходу; эта флуктуация немедлен-

но вызовет и флуктуацию тока через переход, и равную ей флуктуацию тока через правый переход. Но, как видно из рис. 160, даже малое изменение обратного тока через  $p-n$ -переход сопровождается огромным изменением напряжения на нем; другими словами, нам удалось усилить напряжение без заметного усиления тока. Поскольку рассеиваемая в цепи мощность пропорциональна произведению тока на напряжение, транзистор усиливает также и мощность в выходной цепи.

Ясно, что дополнительную мощность нельзя получить из ничего, и в данном случае она черпается из энергетических ресурсов высоковольтной батареи, подключенной к правому  $p-n$ -переходу. Транзистор превращает энергию этой батареи в энергию выходного сигнала с помощью малого входного сигнала, заставляя батарею развить большое напряжение. В тщательно изготовленном транзисторе выходной сигнал может по мощности превышать входной в  $10^6$  раз.

## МАГНЕТИКИ

*... Видеть случилось мне, что прыгают в медных сосудах Самофракийские кольца с опилками вместо железа, Бурно бушует, когда под сосудом камень магнитный...*

ЛУКРЕЦИЙ

---

Как одно тело действует на другое на расстоянии, без соприкосновения? Этот вопрос стоял перед естествоиспытателями на протяжении всей истории цивилизации. Для объяснения движения планет привлекались идеи о божественных предначертаниях, пока Ньютон не выдвинул более грандиозную идею об универсальном гравитационном взаимодействии, проявляющемся, в частности, в Солнечной системе (Солнце и все планеты) и не нуждающемся в непосредственном контакте небесных тел. Но действия, производимые магнетиками, казались древним исследователям слишком ограниченными и частными, чтобы привлекать внимание божественных сил.

Казалось, что только один-единственный минерал — магнитный железняк — природа наделила столь замечательной способностью действия на расстоянии. Этот минерал мог в свою очередь передавать свою способность другим телам, но только в том случае, если они были сделаны из железа. В течение более чем двух тысячелетий объяснение этого явления было выше человеческих возможностей. В 60 году до н. э. Тит Лукреций Кар высказал следующее предположение:

... Прежде всего, из магнита должны семена выделяться Множеством, или же ток истекать, разбивая толчками воздух который везде между камнем лежит и железом

После того, как воздух таким образом удаляется,  
... первоначала туда стремглав понесутся железа,  
Следом затем и кольцо устремляется всем своим телом...\*

Спустя 1600 лет Уильям Гильберт из Колчестера путем тщательных экспериментов заложил основы современного научного понимания электричества и магнетизма. Но и Гильберту понадобилось еще говорить о некоем «испарении» (*effluvium*) при попытке объяснить наблюдаемые явления. Менее проникательные исследователи продолжали по-прежнему придерживаться в этом вопросе всяческих легенд и мифов, которые сам Гильберт в своем сочинении называл «бабушкиными сказками»\*\*.

Читатели настоящей книги, наделенные философским складом ума, несомненно, уже должны были заметить, что сегодня действие на расстоянии не представляется столь загадочным, как это не раз бывало в прошлом. Более того, современная наука считает, что вещество всегда действует только на расстоянии. Частицы, из которых состоит вещество на атомном уровне, — ядра и связанные с ними электроны — действуют друг на друга электростатическими силами без непосредственного контакта; в атоме эти силы действуют на значительно более коротких расстояниях, однако в принципе точно так же, как они действуют и на больших расстояниях, например между двумя заряженными шарами.

Гораздо больше беспокоит физиков в настоящее время необходимость вводить различные виды сил. Гравитационная сила, зависящая от масс тел, по-видимому, не может быть сведена к электростатическим силам, зависящим от величины зарядов тел. Грандиозный замысел — объединить два рода сил в единую картину — еще не нашел своего воплощения.

### Элементарные магниты

Однако магнитные силы можно объяснить и не выходя за пределы электрических взаимодействий. Электрические и магнитные явления объединены в теории электро-

---

\* Лукреций, О природе вещей, перевод Ф. А. Петровского, М., Изд. АН СССР, 1946.

\*\* У. Гильберт, О магните, магнитных телах и о большом магните — Земле, М., Изд. АН СССР, 1956.

магнетизма, развитой в течение последних двухсот лет на основе экспериментов и теорий многими учеными; среди них особое место занимают Ханс Эрстед, Андрэ Ампер, Майкл Фарадей и Джеймс Максвелл. Сегодня мы ясно понимаем, что магнитные явления всегда обязаны движению электрических зарядов.

Наличие положительного или отрицательного заряда является, по-видимому, первичным свойством частиц, составляющих вещество, однако это не так в отношении южного и северного магнитных полюсов. Во всех до настоящего времени изученных случаях противоположные магнитные полюса возникали неизменно парами в равном числе, и всякий раз магнитный диполь можно описать, указав соответствующие движущиеся электрически заряженные частицы\*.

В гл. XI мы применили эту идею к вращающемуся электрону. Если представлять себе электрон как электрически заряженный шарик, то на основе электромагнитной теории можно предсказать, что вращающийся вокруг своей оси электрон будет вести себя подобно крошечному магниту (рис. 115). И действительно, спектроскопические эксперименты, в которых образец помещался в магнитное поле, указывают на то, что каждый электрон ведет себя как магнитный диполь — он представляет собой *элементарный магнит*.

Поскольку в любом веществе имеются электроны, оно содержит и элементарные магниты. Однако обычно тот или иной образец в целом не обнаруживает магнитных свойств, поскольку элементарные магниты внутри него ориентированы в различных направлениях и их суммарное магнитное действие компенсируется. Одна из причин такой компенсации состоит в том, что электроны обычно занимают разрешенные состояния парами, причем спины у каждой пары ориентированы в противоположных направлениях (см. рис. 119). Такая пара не дает результирующего магнитного момента.

---

\* В 1931 году возникла идея, правда теоретическая, — она принадлежит выдающемуся английскому физика П. Дираку — о существовании так называемого магнитного монополя; эта идея жива до сих пор: многие крупные физики разрабатывали теорию магнитного монополя, ставились эксперименты по его обнаружению в природе, но пока безуспешно. — *Прим. ред.*

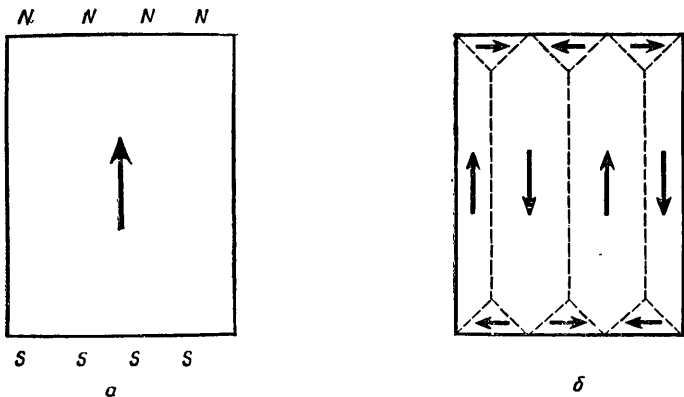
Однако в некоторых веществах действия элементарных магнитов не компенсируют, а, напротив, усиливают друг друга. Среди таких веществ давно и широко известны железо, кобальт, никель и магнитный железняк (знакомый еще древним); постоянно открываются все новые вещества, обладающие этим свойством. Особое магнитное свойство этого класса веществ называется *ферромагнетизмом* в честь железа, наиболее знакомого вещества из этого класса (от *лат. ferrum* — железо).

### Домены

Однако и куски железа еще не являются магнитами, пока вы не намагнитите их. Уже древние знали, что для этого следует поместить эти куски вблизи вещества, оказывающего магнитное действие, то есть уже намагниченного (например, магнитного железняка). Правда, еще Гильберт обнаружил, что железный стержень можно намагнитить, если расположить его вдоль линии север — юг и затем постукивать по нему молотком. Гильберт заметил и то, что Земля сама представляет собой огромный магнит, и объяснил на этой основе поведение магнитной стрелки компаса. Сегодня, как мы знаем, с этой целью можно использовать соленоид — катушку из провода, по которому пропущен электрический ток (см. рис. 115, а).

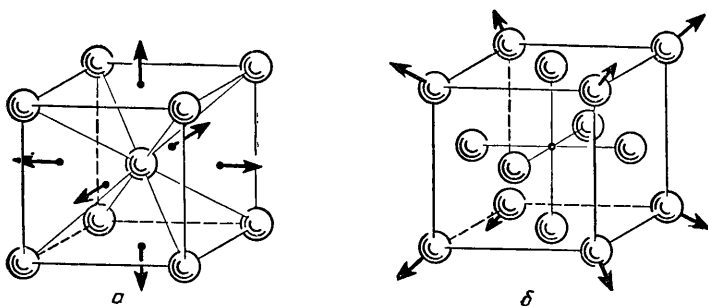
В начале нашего столетия Пьер Вейсс выдвинул гипотезу, удовлетворительно объясняющую намагничивание ферромагнитного вещества под действием приложенного извне магнитного поля. Он предположил, что каждая небольшая часть образца состоит из сильно намагниченных (от природы) областей (доменов), однако направления намагниченности отдельных доменов различны и во всем образце магнитные моменты доменов компенсируют друг друга. Если на образец начинает действовать внешнее магнитное поле, то направление намагниченности каждого домена изменяется, стремясь стать параллельным направлению поля, и таким образом у образца в целом возникает результирующая намагниченность.

Дальнейшие исследования подтвердили гипотезу Вейсса о том, что ферромагнитное вещество всегда разбито на магнитные домены, то есть области самопроизвольной (или, как говорят, *спонтанной*) намагниченности, не дающие в целом намагниченности образцу. На рис. 165, б



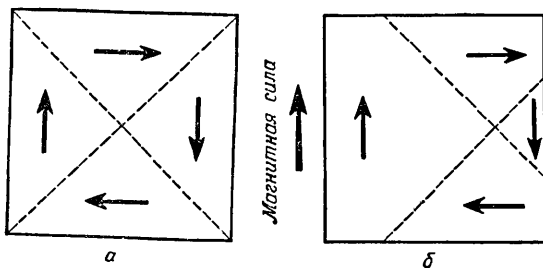
Р и с. 165. Ферромагнитный образец.

*a* — намагниченный однородно в сильном магнитном поле; *b* — в отсутствие поля образуется доменная структура, энергия образца уменьшается.



Р и с. 166. Направление осей легкого намагничивания.

*a* — в кристалле железа; *b* — в кристалле никеля.



Р и с. 167. Процесс намагничивания ферромагнетика за счет движения доменных стенок.

*a* — исходное состояние (размагниченный ферромагнетик); *b* — включено внешнее магнитное поле («благоприятно» намагниченные домены «растут»).

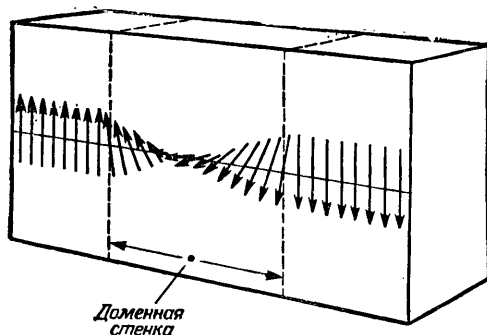
в несколько упрощенной форме показано одно из возможных расположений таких доменов в монокристалле ферромагнетика. Полная энергия образца повышается, когда домены ориентированы параллельно и слились между собой (как на рис. 165, а), она понижается, когда домены стремятся скомпенсировать действия друг друга так, как показано на рис. 165, б. И действительно, конфигурации такого типа наблюдаются под микроскопом в кристалле железа, если нанести на предварительно отполированную поверхность этого кристалла взвешенные в жидкости мельчайшие намагниченные частицы.

Оказывается, что вектор намагниченности домена не может выбирать любую ориентацию — его ориентация совпадает с одним из очень немногих направлений, называемых осями *легкого* намагничивания, характерных для кристаллической структуры данного вещества. Например, на рис. 166, а стрелками изображены шесть таких осей в кристалле железа, а на рис. 166, б — восемь осей легкого намагничивания в кристалле никеля (направления осей показаны относительно элементарной ячейки соответствующих кристаллов). Домен состоит из очень большого числа элементарных ячеек, его результирующая намагниченность всегда направлена вдоль одного из этих направлений, и, чтобы отклонить ее, требуется приложить очень большие магнитные силы.

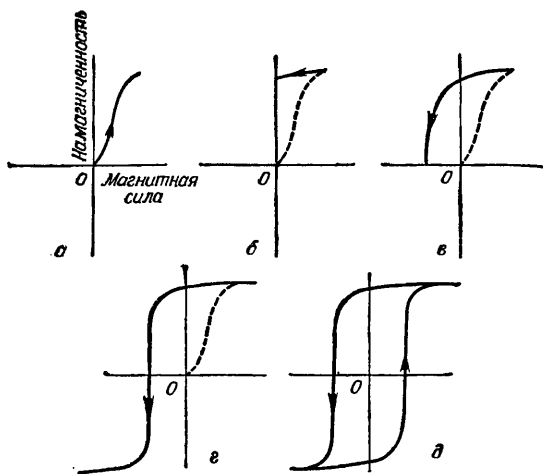
Спустя некоторое время после того, как Вейсс высказал свою гипотезу, процесс намагничивания железа стали представлять наглядно как внезапное «схлопывание» направлений намагниченности внутри доменов к одной из легких осей, а именно той, что энергетически наиболее выгодно ориентирована по отношению к направлению внешнего магнитного поля. Лишь недавно стало ясно, что процесс «схлопывания» происходит не столь резко и внезапно; магнитное поле заставляет наиболее выгодно расположенные домены расти, то есть увеличивать свои размеры за счет доменов, расположенных менее выгодно (рис. 167). Стенка, разделяющая два соседних домена, движется более или менее плавно, стремясь обеспечить преимущественное направление намагниченности в возможно большей части образца.

Изучая образец на атомном уровне, мы увидели бы, что сама стенка также не является абсолютно «отвесной»: элементарные магниты плавно изменяют свою ориента-





Р и с. 168. Плавное изменение направления намагниченности внутри доменной стенки.



Р и с. 169. Зависимость намагниченности ферромагнетика от величины внешнего магнитного поля.

**а** — кривая намагничивания из размагниченного состояния при возрастании магнитного поля; **б** — по достижении насыщения поле уменьшается; уменьшение намагниченности идет по другой кривой; **в** — при поле, равном нулю, сохраняется остаточная намагниченность. Далее включается поле обратного направления; оно возрастает, и при некотором его значении намагниченность обращается в нуль; **г** — дальнейший рост величины поля приводит к насыщению намагниченности в обратном направлении; **д** — уменьшение величины обратного поля, изменение его знака и дальнейшее возрастание (до насыщения) замыкает кривую которая называется петлей гистерезиса.

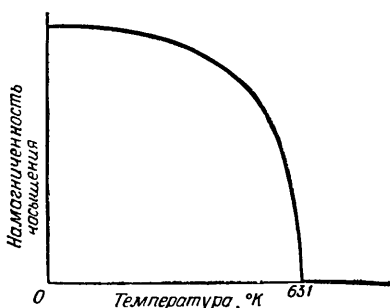
цию в пределах толщины стенки. Рис. 168 показывает возможный способ расположения элементарных магнитов внутри доменной стенки. Движение стенки осуществляется за счет плавной и планомерной переориентации элементарных магнитов. Под действием приложенного извне намагничивающего поля элементарные магниты поворачиваются вокруг оси, перпендикулярной стенке, и это создает эффект перемещения стенки.

### Критическая температура

На основе картины движения доменной стенки можно следующим образом представить себе весь процесс намагничивания ферромагнетика (рис. 169). При возрастании величины внешнего магнитного поля намагниченность быстро увеличивается (рис. 169, а), поскольку все большее число доменных стенок вовлекается в движение. Но вполне понятно, что намагниченность не может расти до бесконечности; когда способных к перемещению доменных стенок уже не остается, магнитное поле практически не может далее увеличивать намагниченность; в этом случае говорят, что достигнуто насыщение. Это значение *намагниченности насыщения* соответствует тому значению, которым уже обладал каждый домен, однако проявиться этой намагниченности мешала различная ориентация доменов, приводившая к полной компенсации.

После снятия внешнего магнитного поля образец обнаруживает некоторую остаточную намагниченность (рис. 169, б); стенки не так легко возвратятся в положения, обеспечивающие полную компенсацию. Остаточную намагниченность можно устранить, лишь подвергнув образец действию противоположно направленного магнитного поля (рис. 169, в); увеличивая ее далее (рис. 169, г), можно снова намагнитить образец до насыщения, но уже в обратном направлении. Если продолжать этот процесс, еще раз сменив направление магнитного поля, график зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля примет вид замкнутой петли, называемой *петлей гистерезиса* (рис. 169, д).

При техническом применении магнетиков форма этой петли играет чрезвычайно важную роль. Например, величина остаточной намагниченности характеризует качество постоянного магнита, который можно изготовить



Р и с. 170. Зависимость намагниченности насыщения от температуры в никеле.

из данного вещества. Площадь петли пропорциональна количеству энергии, бесполезно теряемой в форме тепла,

если материал используется в качестве сердечника для трансформаторов. Много усилий посвящается специально целям создания и усовершенствования магнитных материалов, находящих самое разнообразное применение. Режим нагревания и охлаждения (термообработка), характер механической обработки его — все это влияет в ту или иную сторону на свойства магнитных материалов.

Более фундаментальные свойства магнетика связаны, однако, со значением намагниченности насыщения. Поскольку эта величина соответствует спонтанной намагниченности доменов, она не зависит от способа приготовления образца, а является свойством, присущим данному веществу. Как и электрическая проводимость, спонтанная намагниченность зависит от температуры, и эта зависимость лучше всего помогает понять природу этой величины.

Соответствующая кривая для никеля приведена на рис. 170. Видно, что при нагревании металла спонтанная намагниченность убывает и, когда температура достигает *критического значения*, равного  $631^{\circ}\text{K}$  (или  $358^{\circ}\text{C}$ ), она круто падает до нуля. Выше этой температуры вещество перестает быть ферромагнетиком (становится парамагнетиком) и ведет себя подобно многим другим (парамагнитным) металлам. При охлаждении до температуры ниже критической спонтанная намагниченность возникает снова, и мы проходим ту же кривую в обратном направлении\*. Другими словами, спонтанная намагниченность

\* Критическая температура, при которой (при нагревании) исчезает спонтанная намагниченность ферромагнетика, называется точкой Кюри. Почему-то автор избегает этого общепринятого термина. — *Прим. ред.*

вещества изменяется с температурой весьма просто (и притом обратимым образом), исчезая выше критической точки. Температурный ход спонтанной намагниченности железа описывается кривой точно того же вида, что и для никеля, приведенной на рис. 170, однако критическая температура его иная:  $1043^{\circ}\text{K}$ , или  $770^{\circ}\text{C}$ .

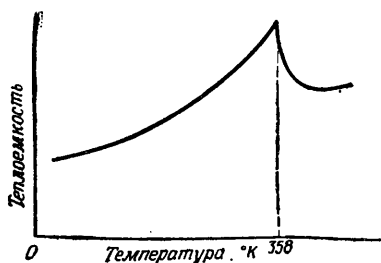
### Внутреннее (молекулярное) поле

Поведение спонтанной намагниченности напоминает процесс плавления. Когда твердое вещество плавится, характерная для кристаллического состояния упорядоченность в расположении атомов внезапно исчезает и кристалл переходит в неупорядоченное жидкое состояние. Интенсивность колебаний атомов, описанных в гл. II, становится достаточной, чтобы «справиться» с силами, стремящимися удержать атомы в упорядоченном состоянии (эти силы описаны нами в гл. IV).

Аналогия между критической температурой исчезновения спонтанной намагниченности (а с ней и ферромагнетизма) и критической температурой плавления кристалла заставляет нас обратиться к изучению теплоемкости ферромагнетика. Нагревание обычного твердого тела неуклонно повышает его температуру до тех пор, пока не будет достигнута точка плавления. Затем, пока твердое тело плавится, следует ввести достаточное количество тепла для того, чтобы полностью расплавить его. Только после этого температура расплава начнет повышаться далее. Другими словами, в точке плавления теплоемкость бесконечно велика, поскольку введение тепла не меняет температуры вещества.

Теплоемкость ферромагнетика обнаруживает сходное поведение (рис. 171), а именно резкий максимум при температуре, равной критической. Разумеется, теплоемкость не становится бесконечной: температура вещества не остается строго постоянной при подводе тепла. Тем не менее в поведении теплоемкости проявляется аномалия — ярко выраженное отклонение от гладкой кривой, наблюдаемой у других металлов и столь успешно объясненной на основе моделей в гл. III.

И вновь Вейсс был первым, предложив в 1907 году оригинальное объяснение температурной зависимости спонтанной намагниченности домена. Он предположил,



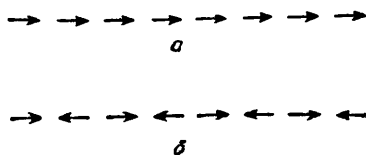
Р и с. 171. Зависимость теплоемкости от температуры в никеле. Пик соответствует критической температуре (точке Кюри)

нитным), создаваемое самим веществом и стремящееся установить все элементарные магниты домена вдоль одного направления, причем это поле, согласно Вейссу, прямо пропорционально уже имеющейся намагниченности домена.

Обратите внимание, насколько хорошо можно объяснить кривые на рис. 170 и 171 с помощью поля Вейсса. Тепловые колебания стремятся разрушить упорядочение элементарных магнитов тем более настойчиво, чем выше температура. Нарушение упорядочения означает уменьшение спонтанной намагниченности, но тогда, согласно Вейссу, уменьшается и само упорядочивающее поле, то есть стремление намагниченности к нулю по мере роста температуры все более возрастает. Наоборот, при понижении температуры намагниченность, подобно барону Мюнхгаузену, сама «поднимает себя за волосы»: она растет тем быстрее, чем больше ее значение. В критической точке теплоемкость обнаруживает пиковую аномалию, и это связано с тем, что малое изменение температуры приводит к сильному увеличению беспорядка в расположении элементарных магнитов. Для полного разупорядочения требуется известное количество тепла — в полной аналогии с тем, как требуется тепло для окончательного разрушения упорядочения атомов в плавящемся твердом теле.

Для объяснения *внутреннего* (или, как еще говорят, *молекулярного*) поля Вейсса естественно было обратиться прежде всего к магнитным силам, действующим между элементарными диполями. Ранее, в гл. VI мы на примере межкатомных сил Ван дер Ваальса видели, что взаимодействующие элементарные магниты действительно могут стремиться к параллельному расположению (рис. 54) Если бы элементарные магниты расположились, например, вдоль одной прямой, им было бы выгоднее выстро-

что в ферромагнетике имеется некоторое внутреннее поле (он считал его маг-



Р и с. 172. Возможные расположения элементарных магнитных моментов.

а — расположение, соответствующее ферромагнитному состоянию наименьшей энергии (существует спонтанная намагниченность); б — расположение, соответствующее более высокой энергии (намагниченность равна нулю).

иться «в затылок» друг другу (рис. 172, а) и тем обеспечить наблюдаемую намагниченность, чем расположиться, как показано на рис. 172, б, с нулевой результирующей намагниченностью.

К сожалению, численные расчеты показывают, что магнитные силы между элементарными магнитами не могут играть роль внутренних сил в теории Вейсса: они примерно в тысячу раз меньше по величине, чем это требуется для объяснения наблюдаемого поведения ферромагнетиков. Внутреннее поле Вейсса, столь необходимое для такого объяснения, вынуждено было ждать правильной интерпретации в течение многих лет\*.

Было ясно, что требуемый множитель порядка  $10^3$  невозможно получить, учитывая лишь сугубо магнитные силы между элементарными диполями, тогда как электрические силы, действующие между электронами, как раз могли бы дать нужный порядок величины сил. Но каким образом электростатические силы могут упорядочивать вращающиеся электроны? Возможно ли это вообще? Используя представления волновой механики, на этот вопрос положительно ответил Вернер Гейзенберг.

Чтобы привести рассуждения Гейзенберга, нам пришлось бы значительно дальше углубиться в изучение волновой механики. До сих пор мы говорили о волнах вероятности для каждого электрона в отдельности, независимо, как будто мы действительно можем каким-то образом отличать один электрон от другого. В действи-

\* Для этого понадобилось свыше 20 лет. Гипотеза Вейсса получила полное подтверждение на основе квантовой механики в 1928 году в работе советского физика Я. И. Френкеля и затем в работе В. Гейзенберга, о которой автор пишет ниже. — *Прим. ред.*

тельности, когда много электронов собрано вместе (как это имеет место у твердого тела), невозможно отличить эти электроны друг от друга. Специфика явления ферромагнетизма состоит в том, что неразличимые электроны очень сильно взаимодействуют друг с другом — настолько сильно, что по отдельности, независимо их изучать нельзя\*.

Принципы волновой механики были развиты далее так, что стало возможным изучать весь ансамбль электронов как единую физическую систему. Но, как это очень часто бывает в физике, применение этих общих принципов к частным случаям оказалось весьма трудным. Основные усилия физической теории твердых тел направлены сегодня на то, чтобы совершенствовать методы применения общих квантовомеханических принципов; цель этих методов состоит в описании коллективного поведения электронов\*\*.

---

\* Едва ли все читатели поймут приведенное объяснение поля Вейсса; хотя у автора все сказано правильно, он не довел рассуждение до конца. Электростатическое взаимодействие электронов в ферромагнетике ниже точки Кюри проявляется в виде так называемых *обменных сил*, которые и «выстраивают» параллельно спины электронов, а следовательно, и их магнитные моменты.

Наглядность в описании сложных физических явлений микромира в популярных изложениях достигается обычно путем аналогий с «подходящими» явлениями из классической макрофизики или обыденного опыта. Обменные силы, увы, не поддаются популяризации, так как относятся к числу чисто квантовых явлений и не имеют никаких аналогов в классической физике. — *Прим. ред.*

\*\* С 1928 года теория систем многих частиц (в том числе и электронов), являющаяся фундаментом физики твердого тела, получила значительное развитие. Разработан мощный физико-математический аппарат, получены результаты огромной важности (например, создана теория сверхпроводимости). Приятно отметить, что в разработке современной теории твердого тела советские физики занимают ведущее положение.

К сожалению, автор вовсе не затронул эти интереснейшие проблемы, имеющие, большое научное и практическое значение. — *Прим. ред.*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА . . . . .	5
ПРЕДИСЛОВИЕ . . . . .	15
Глава I. ТЕОРИИ . . . . .	17
Глава II. ТЕПЛОТА . . . . .	30
Глава III. ТЕПЛОЕМКОСТЬ . . . . .	41
Глава IV. ПОРЯДОК . . . . .	54
Глава V. СИММЕТРИЯ . . . . .	74
Глава VI. АТОМЫ И ИОНЫ . . . . .	97
Глава VII. МОЛЕКУЛЫ И МЕТАЛЛЫ . . . . .	114
Глава VIII. СТРУКТУРЫ . . . . .	128
Глава IX. ДВИЖЕНИЕ АТОМОВ . . . . .	148
Глава X. ЧАСТИЦЫ И ВОЛНЫ . . . . .	165
Глава XI. ЭЛЕКТРОНЫ В АТОМАХ . . . . .	184
Глава XII. ЭЛЕКТРОНЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ	199
Глава XIII. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ . . . . .	217
Глава XIV. ПОЛУПРОВОДНИКИ . . . . .	236
Глава XV. МАГНЕТИКИ . . . . .	258



*Ален Холден*

**ЧТО ТАКОЕ ФТТ**

Редактор *А. Г. Беловцева*  
Художественный редактор *Ю. Л. Максимов*  
Технический редактор *Е. С. Потапенкова*  
Корректор *И. П. Максимова*  
Сдано в производство 22/VІ — 1970 г.  
Подписано к печати 4/XІ — 1970 г.  
Бумага № 2 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>. 4,25 бум. л.  
печ. усл. л. 14,28,  
Уч.-изд. л. 12,99 Изд. № 12/5717  
Цена 61 к. Заказ 1158

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»  
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ярославский полиграфкомбинат Главполи-  
графпрома Комитета по печати при Совете  
Министров СССР, Ярославль, ул. Свобо-  
ды, 97.

61 коп.

Физика твердого тела (ФТТ) .

Пожалуй, ни одна из областей физики не развивается столь стремительно и не оказывает столь радикального влияния на уровень современной техники.

Можно ли рассказать

о физике твердого тела кратко, просто и ясно «непосвященному»?

Владеющему лишь основами элементарной физики?

Американский ученый Алан Холден утвердительно отвечает на этот вопрос предлагаемой читателю книгой.

Ему удалось наглядно, популярно

что в то же время строго научно

рассказать о весьма сложном,

даже о квантовой теории твердого тела.

Книга выдержала в США три издания,

а ее автор удостоен специальной премии

за успехи в развитии и популяризации физики.

Читатель почерпнет в этой книге

много полезного и поучительного.